
SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CVII.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1858.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND XXXI.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1858.



Inhaltsanzeige des CVII. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CVII. Bandes erstes Heft.

Ueber das Kissinger Bitterwasser;

von *Justus von Liebig.*

Während meines Aufenthalts in Kissingen behufs der chemischen Untersuchung der dortigen Mineralquellen, die mir von dem königl. Staatsministerium des Inneren übertragen worden war, zog, wie diefs wohl bei jedem Besucher Kissingens sich ereignen mag, die so merkwürdige intermittirende Schönbornsquelle meine Aufmerksamkeit auf sich. Der Beobachter sieht einen fünf bis sechs Fufs im Durchmesser haltenden, mit einem Glasgehäuse bedeckten Quellenschacht vor sich, und zu gewissen Stunden in demselben eine schäumende Wassermasse durch einen Kohlensäurestrom in die mächtigste Bewegung gesetzt, die plötzlich vor den Augen des Zuschauenden ruhiger wird und sinkt, bis sie auf einmal in der Tiefe zu verschwinden scheint. Nach einiger Zeit erhebt sich das Wasser wieder und die Erscheinung fängt von neuem an. Dem Steigen des Wassers gehen in der Regel ferne dumpfe Schläge voraus. In dem Glasgehäuse sammelt sich die vom Wasser sich trennende Kohlensäure, welche durch Röhren vertheilt in dem Kurhause zu Gasbädern benutzt wird.

Das Wasser dieser Quelle wird zu Bädern und mit der Soolquelle zur Salzgewinnung verwendet; beim Besichtigen

der Salzsiederei und der zur Aufnahme der Mutterlauge dienenden Behälter fiel mir eine prächtig krystallisirte Salzmasse auf, deren Form und Beschaffenheit mich an ein ähnliches Mutterlaugensalz erinnerte, welches ich vor Jahren bei einer Analyse des Friedrichshaller Bitterwassers durch Dr. Bartenstein erhalten hatte, und was aus der Friedrichshaller Soole in ganz gleicher Weise wie das erwähnte auskrystallisirt war.

Diefs veranlafste mich zu einer näheren Untersuchung des Wassers der Schönbornsquelle sowie der Soolquelle, aus der sich eine in die Augen fallende Uebereinstimmung in der Zusammensetzung mit der Friedrichshaller Soolquelle ergab; sie ist in der That so grofs, wie sie etwa sein könnte, wenn die beiden Quellen einerlei Ursprung hätten, was genauere geologische Untersuchungen ans Licht stellen werden.

In meinem Berichte an die höchste Staatsbehörde hob ich die Aehnlichkeit des Vorkommens und des Gehaltes der Friedrichshaller- und Schönbornsquellen hervor, und sprach die Meinung aus, dafs sich in Kissingen mit grofser Leichtigkeit ein dem Friedrichshaller in seinem Gehalt und seinen medicinischen Wirkungen identisches Wasser werde gewinnen lassen. Ich glaube es als ein sehr glückliches Ereignifs für Bayern betrachten zu können, dafs der Staatsminister des Innern, Herr Graf v. Reigersberg, die Ausführung dieses Vorschlags mit Lebhaftigkeit und gewohnter Energie aufnahm, und seinen beharrlichen Bemühungen, so wie der thätigen Mitwirkung des Herrn Obermedicinalraths Dr. Pfeufer, hat man die Verwirklichung desselben zu verdanken.

Die Grundsätze, welche in Kissingen in der Gewinnung des Bitterwassers zur Richtschnur dienen, sind genau dieselben, welche in Friedrichshall zur Anwendung kommen, mit dem Unterschiede vielleicht, dafs durch eine strengere

und vereinfachte Durchführung derselben das Kissinger Bitterwasser von unveränderlichem Gehalt an seinen wirksamen Bestandtheilen erhalten wird, was sich von dem Friedrichshaller, wie die Abweichungen in dem Gehalte nach den Analysen von Creuzburg, Bauer und meiner eigenen darthun, nicht behaupten läfst.

Zur Vergleichung stelle ich in dem Folgenden den Gehalt beider Bitterwasser an ihren wirksamsten Bestandtheilen in einem Pfund neben einander. Die Analyse des Friedrichshaller Bitterwassers habe ich auf den Wunsch des Dr. Bartenstein im Jahr 1847 vorgenommen (siehe diese Annalen LXIII, 127).

	Kissinger Bitterwasser	Friedrichshaller Bitterwasser
Schwefelsaures Natron	46,5 Gr.	46,51 Gr.
Schwefelsaure Magnesia	39,5 „	39,553 „
Chlornatrium	61,1 „	61,102 „
Chlormagnesium . . .	30,2 „	30,252 „

Das Kissinger Bitterwasser enthält wie das Friedrichshaller Chlorammonium (0,023 Gr.), Brommagnesium, 10,5 Gr. schwefelsaures Kali, ferner 0,09699 Gr. Chlorlithium, kohlensauren und schwefelsauren Kalk und kohlensaure Bittererde, so wie 5,9 Cubikzoll Kohlensäure; beide Wasser sind vollkommen eisenfrei.

Die Uebereinstimmung in dem Gehalte beider Wasser und in dem Verhältnifs ihrer wirksamen Bestandtheile giebt ein Blick auf diese Zahlen zu erkennen, und es hat sich, wie erwartet werden konnte, die vollkommene Gleichheit in der medicinischen Wirkung durch die Prüfung, welche das Staatsministerium des Inneren in den verschiedenen Krankenhäusern des Königreichs anstellen liefs, herausgestellt.

Es ist bekannt, dafs vorzüglich durch die unermüdliche Thätigkeit des Dr. Bartenstein das Friedrichshaller Bitter-

wasser als Heilquelle in so bedeutenden Ruf in ganz Europa gebracht worden ist, dafs es jetzt, man kann sagen, in allen Ländern alle ähnlichen Wasser verdrängt hat.

Das Chlornatrium sowohl wie die schwefelsaure Bittererde besitzen beide, wie man weifs, purgirende Eigenschaften; allein jedes dieser Salze weicht in seiner physiologischen Wirkung für sich gänzlich von der ihrer Mischung ab; in dieser hat man durch wechselseitige Zersetzung entstanden noch zwei Salze anzunehmen, schwefelsaures Natron und Chlormagnesium, welchen beiden ähnliche Wirkungen wie dem Chlornatrium und Bittersalz zukommen.

Die endosmotischen Aequivalente des Chlornatriums und Glaubersalzes sind, wie Jolly gezeigt hat (diese Annalen LXVIII, 1), sehr verschieden, das des Glaubersalzes nahe das Dreifache des Kochsalzes. In einem ähnlichen Verhältnifs zu einander stehen Chlormagnesium und Bittersalz; das schwefelsaure Natron und die schwefelsaure Bittererde haben beide eine stärkere Ansammlung von Flüssigkeiten in dem Darmcanal zur Folge, sie bewirken, da sie nur in geringer Menge von dem Blut aufgenommen werden und zu dessen Zusammensetzung nicht gehören, keine bemerkliche Aenderung in der Beschaffenheit des Blutes, und ihre medicinische Wirksamkeit beschränkt sich im Wesentlichen auf die Abführung der in den Eingeweiden angehäuften festen Stoffe und hört damit auf; ein dauernder Gebrauch derselben bringt ein stumpfes Gefühl in den Verdauungsorganen hervor, der Appetit nimmt ab und die Verdauung wird gestört.

In anderer Weise wirken die Chlorverbindungen und namentlich das Kochsalz, welches einen wesentlichen Bestandtheil des Blutes ausmacht; es wird bei einer gewissen Verdünnung in den Kreislauf aufgenommen und befördert die Absonderung der im Blut vorhandenen fremden organischen Stoffe; es stellt in einer Menge von Fällen die normale Blut-

mischung wieder her. Der dauernde Gebrauch desselben bewirkt auf der andern Seite ein Schwellen der Schleimhäute und eine allzustarke Absonderung oder Abschuppung der Epithelialzellen, welche einem aufgequollenen durchsichtigen Schleim gleich den Ausleerungen beigemischt sind; es verursacht hierdurch bei vielen Personen einen oft bis zum unerträglichen gesteigerten Reiz in den Verdauungsorganen.

Je zwei von den genannten Salzen, das Glaubersalz und Chlornatrium, das Bittersalz und Chlormagnesium in gewissem Verhältnifs gemischt, heben gegenseitig diese den medicinischen Zweck beeinträchtigenden Wirkungen auf, so dafs auch Personen mit schwachen Verdauungsorganen von einem Mineralwasser, welches diese Salze enthält, einen dauernden Gebrauch machen können.

In diesen Beziehungen besitzen das Kissinger und Friedrichshaller Bitterwasser die glücklichste Mischung, welche nicht durch eine theoretische Speculation, sondern durch die Praxis wie so oft in ähnlichen Fällen entdeckt und sanctionirt worden ist.

Die ausnehmende Verbreitung des Friedrichshaller Bitterwassers erklärt sich offenbar hieraus.

Die einzige Verschiedenheit, welche das Kissinger Bitterwasser vor dem Friedrichshaller vielleicht auszeichnet, ist sein Gehalt an Lithion, welches in den wirksamsten Wassern, namentlich dem Carlsbader, einen Bestandtheil ausmacht; ich halte es übrigens für wahrscheinlich, dafs es auch in dem Friedrichshaller nicht fehlt, und dafs der Nachweis und die Bestimmung desselben mehr an der allzugeringen Menge des zur Analyse verwandten Wassers gescheitert ist.

Ich habe mich im Jahre 1847 in folgender Weise über das Friedrichshaller Bitterwasser ausgesprochen:

„Das Friedrichshaller Bitterwasser gehört durch seinen Gehalt zu den wirksamsten Europas, und ich halte den Besitz

dieser Quelle für einen reichen Schatz, dessen hoher Werth von jedem erkannt werden mufs, der durch den Gebrauch die trefflichen Wirkungen des Wassers kennen gelernt hat“.

Dieses Urtheil wird Jedermann über das Kissinger Bitterwasser fällen, und ich hege keinen Zweifel, dafs es bei den Aerzten sich eine gleiche Gunst wie das Friedrichshaller Wasser erwerben wird.

Was die physikalischen Eigenschaften des Kissinger Bitterwassers betrifft, so sind sie wörtlich die nämlichen, welche in der kleinen, über das Friedrichshaller Bitterwasser erschienenen Schrift näher bezeichnet sind; die Beschaffenheit des Kissinger Bitterwassers ändert sich nicht beim Aufbewahren, ich selbst habe seit 7 Monaten eine Anzahl von Flaschen aufbewahrt, in welchen sich beim Oeffnen nach dieser Zeit nicht die kleinste Veränderung zu erkennen gab.

Ueber das Natrium-Selenantimoniat;

von *G. Hofacker* *).

Nachdem durch die Beobachtungen von Mitscherlich die Isomorphie nicht allein der Selensäure und der Schwefelsäure, sondern auch des Selens und des Schwefels selbst bewiesen worden war, lag die Idee nahe, dafs es auch eine dem so gut krystallisirenden Natrium-Sulfantimoniat (sogen. Schlippe'schen Salze) analog zusammengesetzte und damit gleich krystallisirende Selenverbindung geben müsse. Auf

*) Aus dessen Dissertation: „Ein Beitrag zur Lehre vom Isomorphismus“; Göttingen 1858.

Anregung des Hrn. Prof. Wöhler habe ich hierüber die folgenden Versuche vorgenommen.

Zur Darstellung des Natrium-Selenantimoniats versuchte ich vor Allem Selenantimon zu bereiten.

Selenantimon (antimoniges Selenid), ($SbSe^3$). — Selen und Antimon verbinden sich leicht und ohne Feuererscheinung, wie schon Berzelius gezeigt hat.

Ich schmolz ein Aequivalent Antimon (3 Gramme) mit 3 Aequivalenten Selen (3 Grammen) im Porcellantiegel zusammen. Ein kleiner Verlust an Selen war nicht zu vermeiden. Ich erhielt einen bleigrauen, metallischen Klumpen, welcher auf dem Bruche ganz die spiefsige Structur des Grauspiefsglanzerzes SbS^3 besafs.

In der äufseren Flamme des Löthrohrs erhitzt zeigte sich der penetrante Rettiggeruch des Selens und zu gleicher Zeit bildeten sich weifse Dämpfe von antimoniger Säure.

Natrium-Selenantimoniat. — Die diesem Salze entsprechende Schwefelverbindung, das Natrium-Sulfantimoniat, wurde von Schlippe entdeckt und nach ihm Schlippe'sches Salz genannt.

Rammelsberg stellte seine Formel genau fest zu $3\,NaS + SbS^5 + 18\,HO$.

Schlippe erhielt dasselbe, indem er krystallisirtes kohlensaures Natron in heifsem Wasser auflöste und diese Lösung mit rohem Schwefelspiefsglanz, Schwefelblumen und Kalkmilch anhaltend kochte. In der filtrirten und zur geeigneten Concentration eingedampften Flüssigkeit krystallirten farblose, durchsichtige Tetraëder heraus, die an der Luft braun wurden und schnell getrocknet werden mufsten. Die Kohlensäure der Luft zersetzte sie, Schwefelwasserstoff bildete sich, kohlensaures Natron, unterschwefligsaures Natron und Schwefelantimon. Durch Lösen des Salzes in Wasser und Zersetzen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure erhielt er

einen gelbrothen Niederschlag, bestehend aus SbS^5, dem sogenannten Goldschwefel (Sulphur auratum der Pharmacie), zu dessen Darstellung das Schlippe'sche Salz heute noch das beste Material ist. Doch soll es auch in der Technik zum Farbendruck verwendet werden.

Seitdem hat man die Darstellungsmethode Schlippe's bedeutend modificirt. Es giebt deren mehrere, die gewöhnlichste ist wohl folgende:

Ein Gemenge von wasserfreiem schwefelsaurem Natron, Kohlenpulver und Antimon. crudum wird in einem hessischen Tiegel so lange geschmolzen, bis die Masse ruhig fliefst und kein Entweichen von Gasbläschen mehr wahrzunehmen ist. Es bildet sich eine Verbindung von Schwefelnatrium mit Antimonsulfuret. Man giefst die Masse aus, pulvert sie und kocht mit noch zwei Aequivalenten Schwefel (natürlich mufs man etwas Schwefel im Ueberschufs nehmen). Gewöhnlich richtet man es so ein, dafs die Flüssigkeit, nachdem sie filtrirt, schon die hinlängliche Concentration zum Krystallisiren hat. Gröfstmögliche Abhaltung der Luft und, was sich dann von selbst versteht, möglichst schnelle Aufeinanderfolge der Operationen, ist eine Hauptbedingung, um ein gutes Präparat zu erhalten.

Um nach dieser Vorschrift die analoge Selenverbindung zu erhalten, hätte ich selensaures Natron darstellen müssen, was immerhin mit Aufwand von Zeit und besonders Material verknüpft ist.

Ich zog daher eine andere Bereitungsweise vor. Ich schmolz drei Aequivalente wasserfreies reines kohlensaures Natron (4 Gramme) (es kam wesentlich darauf an, allen Schwefel fern zu halten) mit einem Aequivalent Selenantimon (6 Grammen), drei Aequivalenten Selen (3 Grammen) und der entsprechenden Menge Kohlenpulver (1 Gramm) in einem hessischen Tiegel zusammen, welchen ich bis auf eine

kleine Oeffnung lutirte. Auch hierbei schien sich etwas Selen zu verflüchtigen, da Rettiggeruch, wenn auch von ganz geringer Intensität, bemerkbar war. Nachdem ich eine gute halbe Stunde mäfsige Hitze gegeben hatte, nahm ich den Tiegel heraus und öffnete ihn. Die Masse flofs ruhig. Ich gofs sie schnell in einen vorher bereitgehaltenen erwärmten eisernen Mörser, pulverte sie und übergofs sie mit vorher ausgekochtem destillirtem Wasser, fügte noch zwei Aequivalente (2 Grammen) pulverförmigen Selens hinzu und erhitzte zum Sieden.

Schon die Darstellung des gewöhnlichen Schlippe'schen Salzes bietet in Folge seiner leichten Zersetzbarkeit mannigfache Schwierigkeiten dar; kommt dann noch hinzu, dafs ich bei dem hohen Preise des Selens nur mit geringen Mengen operiren konnte, dafs sich ferner, wie sich herausstellte, Natrium-Selenantimoniat noch viel leichter zersetzt, so ist begreiflich, dafs ich hierbei keinen kleinen Schwierigkeiten begegnete.

Nach vielen Versuchen, die ich angestellt, nachdem ich im Wasserstoffstrome eingedampft und nur in mit Wasserstoff gefüllte Kolben filtrirt hatte, fand ich es schliefslich am Einfachsten und auch am Zweckmäfsigsten, wie folgt zu verfahren:

Die geschmolzene und gepulverte Masse brachte ich in einen Kolben, welcher, zu $^2/_3$ voll, ungefähr die zwölffache Menge kochendes Wasser enthielt, so dafs die Luft durch die Wasserdämpfe gänzlich entfernt war. Ich fügte das nöthige Selen hinzu und kochte nun eine halbe Stunde lang, wobei ich den Kolben schief legte. Das Selen löste sich in der Flüssigkeit auf. Ich verkorkte nun luftdicht und liefs absetzen. Als die Flüssigkeit klar war, decantirte ich vorsichtig in einen zweiten Kolben, in welchem die Luft durch etwas kochendes Wasser ebenfalls so viel als möglich ver-

drängt war. Diesen Kolben legte ich wieder schief und dampfte ein. Sobald sich da, wo die Flüssigkeit das Gas begrenzte, ein gelber Anflug zeigte, hielt ich mit Eindampfen an und verkorkte luftdicht, um nun krystallisiren zu lassen. Diefs hielt jedoch bei so kleinen Quantitäten sehr schwer (es gelang mir nur einmal ganz gut), so dafs ich es auf irgend eine andere Weise versuchen mufste.

Bekanntlich ist das Natrium-Sulfantimoniat in Weingeist unlöslich. Diefs war nun auch von dem Natrium-Selenantimoniat zu erwarten, und dann hatte ich in dem Weingeiste ein Mittel gewonnen, Wasser zu entziehen und zugleich während dessen die Luft vollständig abzuhalten. Ein vorläufiger kleiner Versuch ergab wirklich, dafs sich aus der Lösung bei Zusatz von absolutem Alkohol ein krystallinisches gelbes Pulver ausscheidet. Um nun grofse ausgebildete Krystalle zu erhalten, gofs ich die Flüssigkeit in ein hohes, mit Glasstöpsel versehenes Cylinderglas und schichtete sie hierin vorsichtig durch Herabgiefsen an einem Dochte mit absolutem Alkohol. Bald darauf zeigten sich kleine Krystalle, welche durch längeres Stehen eine ganz ansehnliche Gröfse erlangten. Eine zweite Flüssigkeit vermischte ich geradezu mit dem Alkohol, wobei sich ein krystallinisches orangegelbes Pulver ausschied, welches ich von der überstehenden Lösung trennte, schnell, so viel es möglich war, zwischen Filtrirpapier trocknete, und dann unter die Luftpumpe über Schwefelsäure brachte, um es da vollständig auszutrocknen. Die gelbe Farbe hielt sich nur kurze Zeit, sie machte einer braunen Platz, welche nach und nach in's Graue überging.

Die gröfseren ausgebildeten Krystalle waren orangegelb, durchsichtig; es befanden sich darunter ganz kleine, weifse Krystalle, die ich sorgfältig aussuchte, deren Menge aber zu klein war, um eine Analyse davon machen zu können. An die Luft gebracht ging die orangegelbe Farbe der Krystalle

schnell in's Hyazinthrothe über; aber auch diese Farbe hielt sich nicht; trotzdem dafs ich dieselben mit Filtrirpapier auf's Sorgfältigste trocknete und in ein fest verschlossenes Gläschen brachte, waren sie schon den folgenden Tag nicht mehr ganz durchsichtig und bedeckten sich nach und nach mit einem grauen, krystallinischen Pulver.

Die Krystallform war ganz die des Natrium-Sulfantimoniats.

Vorherrschend waren die Flächen des Tetraëders. Die Krystalle gehören also dem regulären System, und zwar der hemiëdrischen Abtheilung desselben an. Manchmal kann man die Flächen des Pyramidenwürfels unterscheiden, welche an den Tetraëderecken sechsflächige Zuspitzungen bilden. Häufig sind die Tetraëderflächen dreiflächig zugespitzt.

Bei vorsichtigem Erhitzen an der Luft schmolzen die Krystalle in ihrem Krystallwasser, wurden braun, dann grau und zerfielen schliefslich zu einem voluminösen Pulver; dabei verflüchtigte sich Selen.

Erhitzte ich dieselben vorsichtig in einem Luftstrome, welchem man vorher mit Natronlauge und Chlorcalcium Kohlensäure und Feuchtigkeit entzogen hatte, konnte ich nicht alles Krystallwasser entfernen, ohne auch Selen zu verflüchtigen, und da noch eine Spur Wasser vorhanden war, bildete sich beim Darüberleiten von ganz trockenem Chlorgas, obgleich ich nicht eher erhitzte, als bis der gesammte Apparat mit Chlorgas gefüllt war, Antimonsäure, welche ich durch keine Hitze entfernen konnte.

Die Krystalle sind also in Weingeist unlöslich und lösen sich in ungefähr zwei Theilen Wasser von 12°.

Liefs ich eine verdünnte Lösung längere Zeit in einem verschlossenen Gefäfse stehen, so schied sich ein graues, blätteriges Pulver aus, während die Flüssigkeit klar und farblos

wie Wasser wurde und vorzugsweise selenigsaures Natron enthielt.

Beim Zersetzen der Lösung mit Säuren fiel ein braunes Pulver nieder, Selenwasserstoff entwickelte sich, welcher durch die noch in der Flüssigkeit enthaltene Luft sogleich, wenigstens theilweise zu Selen und Wasser zersetzt wurde, die Flüssigkeit färbte sich daher von ausgeschiedenem Selen roth.

Methode der Analyse. — Der Wassergehalt liefs sich, wie aus den beschriebenen Eigenschaften hervorging, nicht direct bestimmen.

Das Natrium bestimmte ich, indem ich das Salz in ausgekochtem Wasser löste und mit einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd im Ueberschufs zersetzte. Ein schwarzer Niederschlag bildete sich. Die überstehende Flüssigkeit enthielt salpetersaures Natron und salpetersaures Silberoxyd. Letzteres war durch Fällen mit Salzsäure leicht zu entfernen. Durch Filtriren und Eindampfen, was ich gegen das Ende im Platintiegel vornahm, erhielt ich durch Zusatz weniger Tropfen concentrirter Schwefelsäure saures schwefelsaures Natron, welches ich nach den bekannten Regeln glühte und wog. Weit mehr Schwierigkeiten bot mir die Trennung und Bestimmung von Selen und Antimon. Ich erlaube mir daher, hierauf etwas specieller einzugehen.

Folgendes Verfahren lag am nächsten : Ich behandelte das Salz mit concentrirter Salpetersäure, bis die ausgeschiedene Antimonsäure ganz weifs war, verdünnte dann mit Wasser, filtrirte, wusch gut aus und legte das Filter mit der Autimonsäure sorgfältig zurück. Das Filtrat nebst Waschwasser zersetzte ich mit chemisch-reinem kohlensaurem Natron im Ueberschufs, dampfte dann zur Trockne ein und schmolz nun anhaltend im Porcellantiegel. Die Masse liefs ich nicht darin erkalten, geschieht diefs, so springt der

Tiegel; sondern ich gofs sie in eine Porcellanschale aus und behandelte sie hierin mit Wasser. Bekanntlich bleiben bei der Behandlung mit Salpetersäure immer noch Spuren Antimonsäure in der Flüssigkeit zurück. Diese wurden auf diese Weise in unlösliches antimonsaures Natron verwandelt, während alles Selen als lösliches selensaures Natron leicht davon getrennt werden konnte.

Antimonsaures Natron und Antimonsäure wurden zusammen in Salzsäure aufgelöst, mit Schwefelwasserstoff alles Antimon als Schwefelantimon ausgefällt, auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter gebracht, vollständig ausgesüfst, bei 100° getrocknet und gewogen, woraus sich dann durch Erhitzen im Wasserstoffstrome leicht der Antimongehalt bestimmen liefs.

Die Lösung mit selensaurem Natron wurde zur Entfernung der Kohlensäure, von überschüssig zugesetztem kohlensaurem Natron herrührend, mit Salpetersäure zersetzt und dann mit salpetersaurem Baryt alle Selensäure als selensaurer Baryt ausgefällt. Das Weitere verstand sich von selbst.

Diese Methode gab mir keine befriedigenden Resultate. Sie schien mir an folgenden Mängeln zu leiden :

1) Die Einwirkung der concentrirten Salpetersäure war äufserst heftig und verursachte leicht Verluste.

2) Bei Anwendung der vielen Reagentien ist ein Gehalt an Schwefelsäure schwer zu vermeiden, welche mit der Selensäure zugleich als Barytsalz gefällt wird, und

3) den überschüssigen salpetersauren Baryt konnte ich nur sehr schwer auswaschen.

Aus diesen Gründen zog ich folgende Methode vor : Ich löste das Salz in ausgekochtem Wasser und leitete nun anhaltend gewaschenes Chlorgas hinein. Antimonsäure schied sich aus und das Selen wurde zu Selensäure oxydirt. Leider konnte ich nicht von Anfang an Weinsäure zusetzen, um das

Ausscheiden der Antimonsäure zu verhindern, da sich sonst Selenwasserstoff entwickelt haben würde. Doch gelang es mir auch dann noch, sie durch Zusetzen von Wein- und Salzsäure und gelindes Erwärmen aufzulösen. Zugleich wurde die Selensäure durch die Salzsäure zu seleniger Säure reducirt, woraus sich das Selen mit schwefligsaurem Ammoniak unter gelindem Erwärmen vollständig als schwarzes Pulver abschied. Es wurde auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter gebracht, sorgfältig zuerst mit Wein- und Salzsäure, hernach mit Wasser ausgewaschen und nun bei 100° getrocknet.

Im Filtrat konnte das Antimon wie nach der andern Methode bestimmt werden.

Resultate der Analyse. — 0,921 Grm. Natrium-Selen-Antimoniat gaben schwefelsaures Natron 0,299 Grm., also Natrium 0,097 Grm. = 10,5 pC.

0,715 Grm. Salz gaben Selen 0,329 = 46,01 pC., ferner Schwefelantimon 0,201 Grm. Davon wurden 0,158 Grm. mit concentrirter Salpetersäure und Salzsäure behandelt und gaben schwefelsauren Baryt 0,341 Grm., also Schwefel 0,046, ferner nicht oxydirter Schwefel . . . . 0,013 bei 100° getrocknet.

Schwefel 0,059 Grm.

In 0,158 Grm. Schwefelantimon waren also enthalten 0,099 Antimon und in 0,201 Grm. Schwefelantimon waren Antimon 0,125 = 17,7 pC. Das Fehlende war Krystallwasser.

	Versuch	Nach der Formel
Natrium	10,5	10,3
Selen	46,0	47,6
Antimon	17,7	17,8
Wasser	25,8	24,3
	100,0	100,0.

Hieraus kann man abnehmen, dafs das Natrium-Selenantimoniat analog dem Natrium-Sulfantimoniat $3 NaSe + SbSe^5 + 18 HO$ zusammengesetzt ist, denn Rechnung und Versuch stimmen beinahe überein.

Antimonselenid, $SbSe^5$. — Ich erhielt diese Verbindung, indem ich Natrium-Selenantimoniat in ausgekochtem Wasser löste und nun vorsichtig mit heifser Salzsäure versetzte. Selenwasserstoff entwickelte sich. Die geringste Spur Luft zersetzte diesen und Selen fiel nieder mit dem braunen Antimonselenid.

Es fiel mir auf, dafs die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit, auch wenn man sie gehörig sich absetzen liefs, immer noch Spuren von Selen und Antimon enthielt.

Antimonselenid ist ein braunes Pulver, das beim Erhitzen Selen verliert und grau und krystallinisch wird.

Im Wasserstoffstrome läfst es sich sehr schwierig reduciren. Den sich bildenden Selenwasserstoff leitete ich in Ammoniaklösung.

In Kalilauge löste es sich auf.

Um es zu analysiren, zersetzte ich es mit concentrirter Salpetersäure und Salzsäure, die tropfenweise zugefügt wurden, verjagte aus der Lösung die überschüssige Salpetersäure und reducirte mit schwefligsaurem Ammoniak.

Resultate der Analyse. — 0,624 Grm. Antimonselenid gaben Selen 0,396 Grm. = 63,4 pC.; ferner Schwefelantimon 0,372 Grm., hiervon reducirte ich 0,308 Grm. im Wasserstoffstrome und erhielt Antimon 0,181 Grm. Diefs macht für 0,372 Grm. Schwefelantimon Antimon 0,216 Grm. = 34,5 pC.

	Versuch	Nach $SbSe^5$
Antimon	34,5	37,5
Selen	63,4	62,5
	97,9	100,0.

Dieses Resultat ergab, dafs mit Selenantimon Selen nie-

dergefallen war, herrührend von der Zersetzung des Selenwasserstoffs durch die Luft. Jedenfalls aber kann es keinem Zweifel unterliegen, dafs das Antimonselenid existirt und die Zusammensetzung $SbSe^5$ hat, analog dem Antimonsulfid (SbS^5).

Silber-Selenantimoniat. — Die Silberverbindung, welche ich bei der Zersetzung des Natrium-Selenantimoniats erhielt, liefs vor dem Löthrohre deutlich ihren Selengehalt am intensiven Rettiggeruch erkennen; weifse Dämpfe von Antimonsäure zeigten sich und ein Silberkorn blieb zurück.

Es interessirte mich, zu wissen, ob diese Verbindung analog der zusammengesetzt war, welche Rammelsberg beim Zersetzen des Natrium-Sulfantimoniats mit salpetersaurem Silberoxyd im Ueberschufs erhielt und die Sauerstoff enthielt.

Die Verbindung $3\,AgS + SbS^5$ konnte Rammelsberg nur erhalten, wenn er Natrium-Sulfantimoniut im Ueberschufs liefs.

Zu diesem Zwecke behandelte ich einen Theil mit Salpetersäure, filtrirte und bestimmte im Filtrat das Silber mit Salzsäure.

Einen zweiten Theil brachte ich in eine gewogene Kugelröhre, wie sie von Wöhler zu Fahlerzanalysen angegeben worden ist, und leitete trockenes Chlorgas darüber. Chlorselen und Chlorantimon verflüchtigten sich vollständig, nachdem ich gehörig erhitzt, und geschmolzenes Chlorsilber blieb zurück.

Resultate der Analyse. — 0,500 Grm. mit Salpetersäure behandelt gaben Chlorsilber 0,335 Grm., also Silber 0,252 Grm. = 50,4 pC.

0,39 Grm. im Chlorstrome erhitzt gaben Chlorsilber 0,262 Grm., also Silber 0,197 Grm. = 50,05 pC.

Würde die Verbindung die Zusammensetzung $3\,AgSe + SbSe^5$ haben, enthielte sie 42,7 pC. Silber.

Ich versuchte noch, die Lösung von Natrium-Selenantimoniat mit essigsaurem Silberoxyd zu versetzen, um eine constante Verbindung zu bekommen, und erhielt auch einen, den äufseren Eigenschaften nach ganz ähnlichen Körper. Als ich ihn jedoch in der Kugelröhre mit Chlor erhitzte, bildete sich wie beim Natrium-Selenantimoniat Antimonsäure, die nicht mehr zu verjagen war.

Es sei mir nun noch gestattet, die Reactionen anzuführen, welche ich beim Zusammenbringen von Natrium-Selenantimoniat mit den Lösungen einiger Metallsalze erhielt.

Ich machte von den Niederschlägen einige Analysen, der Mangel an Material gestattete mir jedoch nicht, sie von Allen zu machen. Ueberdiefs werden sie den von Rammelsberg erhaltenen Sulfoverbindungen analog zusammengesetzt sein.

Ich erhielt mit :

essigsaurem Bleioxyd	einen	schwarzen	Niederschlag
schwefels. Kupferoxyd	„	„	„
essigs. Quecksilberoxydul	„	braunschwarzen	„
Quecksilberchlorid	„	„	„
schwefels. Zinkoxyd	„	röthlichen	„
Chlorcadmium	„	rothbraunen	„
schwefels. Eisenoxydul	„	schwarzen	„
schwefels. Nickeloxydul	„	„	„
schwefels. Kobaltoxydul	„	„	„
schwefels. Manganoxydul	„	braunen	„

Nachdem so die Analogie des Selens mit dem Schwefel auch in diesen Verbindungen sich vollständig bestätigt hatte, kam es noch darauf an, ein Schlippe'sches Salz zu erhalten, welches Selen und Schwefel zugleich enthielt, und da-

durch einen neuen Beweis für den Isomorphismus dieser beiden Körper abgab.

Zu diesem Zweck schmolz ich 16 Gramme wasserfreies schwefelsaures Natron, 13,5 Grammen Schwefelantimon und 4 Grammen Kohlenpulver zusammen, wobei ich also 3 NaS mit SbS^3 verbunden erhielt.

Diefs kochte ich unter Anwendung der oben angegebenen Vorsichtsmafsregeln mit zwei Aequivalenten Selen = 2,5 Grammen, bis dieses verschwunden war.

Ich erhielt ohne Anwendung von Alkohol ein gelbes Salz, das ganz die Krystallverhältnisse des Natrium-Sulfantimoniats besafs, an der Luft auch braun wurde, jedoch bedeutend haltbarer war als Natrium-Selenantimoniat.

Vor dem Löthrohr und mit schwefliger Säure behandelt, verrieth sich deutlich der Gehalt an Selen.

Im Wasser und kohlensäurefreien Luftstrome konnte man alles Krystallwasser entfernen, ohne dafs sich wägbare Mengen Selen verflüchtigten, wenn man das Erwärmen nicht über 100° trieb. Leitete man dann ganz trockenes Chlorgas darüber und erhitzte, blieb reines Chlornatrium zurück. Chlorselen, Chlorschwefel und Chlorantimon verflüchtigten sich. Wasser und Natriumgehalt konnten also auf diese Weise bestimmt werden.

Im Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, fiel ein röthlich-braunes Pulver nieder und in der überstehenden Flüssigkeit war keine röthliche Färbung von ausgeschiedenem Selen zu bemerken.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

0,639 Grm. wogen, als sich kein Wasser mehr verflüchtigte, 0,441 Grm. Also Wasser 0,198 Grm. = 30,9 pC. Alsdann mit Chlor behandelt, blieb zurück Chlornatrium 0,218 Grm., also Natrium 0,085 = 13,1 pC.

0,434 Grm. im Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, gaben Antimonniederschlag bei 100⁰ getrocknet : Antimonsulfoselenid 0,200 Grm. = 46,1 pC. Ferner das Filtrat zur Trockne eingedampft, gab Chlornatrium 0,148 Grm., also Natrium 0,058 = 13,3 pC. Also :

Wasser	30,9
Natrium	13,2
Antimonsulfoselenid	46,1
	90,2.

Denkt man sich 3 Aequivalente Natrium 13,2 pC. mit 3 Aequivalenten Schwefel verbunden, erhält man 22,3 pC. Schwefelnatrium. Also :

Wasser	30,9
Schwefelnatrium . .	22,3
Antimonsulfoselenid	46,1
	99,3.

Alles Selen war also an das Antimon in Gemeinschaft mit Schwefel gebunden; es war demnach die Aufgabe zu lösen, im Antimonsulfoselenid Schwefel und Selen quantitativ zu trennen und zu bestimmen.

So viel mir bekannt, giebt es nur eine Trennungsmethode, auch schon von Berzelius angegeben, welche darin besteht, dafs man beide als Barytsalze bestimmt und dann im Wasserstoffstrome anhaltend glüht. Der selensaure Baryt wird dadurch zu Selenbaryum reducirt, während schwefelsaurer Baryt unzersetzt zurückbleibt. Das Selenbaryum wird mit Salzsäure ausgezogen.

Mir gab diese Methode keine befriedigende Resultate; hierzu gehört eben ein Arbeiter, wie Berzelius, von seiner kaum erreichten Gewandtheit.

Ich wählte daher eine indirecte Trennung, ähnlich der, welche man zur Kalium- und Natriumbestimmung im Gebrauche hat.

Dieselbe gab mir für diesen speciellen Fall genügende Resultate.

Ich erhitzte das Antimonsulfoselenid im Wasserstoffstrome so lange, bis reines geschmolzenes Antimon zurückblieb. Um von dem Selenwasserstoff Nichts zu leiden, leitete ich die Gase über zum Glühen erhitzte Kupferspähne. Schwefel und Selen setzten sich auf dem Kupfer ab und bildeten krystallinisches Schwefel- und Selen-Kupfer.

Zur Ausführung der Rechnung genügten zwei Daten, die angewandte Menge Antimonsulfoselenid und die zurückbleibende Menge Antimon.

Natürlich mufste die Verbindung ganz wasserfrei sein.

A = der angewandten Menge $Sb(SSe)^5$
S = dem zurückbleibenden Antimon
α = „ vorhandenen SbS^5
β = „ „ $SbSe^5$.

Durch Einsetzen dieser Werthe in die Gleichung :

$$A - \alpha = \frac{S - (\alpha\ 0{,}6)}{0{,}375}$$

$$\beta = A - \alpha$$

erhielt ich die Werthe für α und β, woraus sich der Gehalt an Schwefel und Selen berechnen liefs.

Ich wandte an 0,4 Grm. Antimonsulfoselenid und erhielt Antimonrückstand 0,192 Grm.

Daraus erhielt ich für $\alpha = 0{,}191$
$\beta = 0{,}209$.

Also Schwefel	0,076	= 19
Selen	0,13	= 32,5
Antimon	0,192	= 48
		99,5.

Ich dividirte nun mit den entsprechenden Aequivalentzahlen in den Procentgehalt und erhielt dadurch folgende Zusammensetzung nach Aequivalenten : SbS^3Se^2.

Diese Verbindung war also ein Antimonsulfid, worin zwei Aeq. S durch zwei Aeq. Se vertreten waren, und dem Natrium-Sulfoselenantimoniat kam die Formel :

$$3\ NaS + Sb\left.\begin{matrix}S^3\\Se^2\end{matrix}\right\} + 18\ HO \text{ zu.}$$

Fassen wir die Resultate zusammen :

Die Verbindungen, welche ich erhielt, sind den correspondirenden Schwefelverbindungen ganz analog. Sogar in der Farbe zeigen sie nur geringen Unterschied.

Die erhaltenen Salze haben bei gleicher atomistischer Zusammensetzung gleiche Krystallform mit den entsprechenden Schwefelsalzen.

Selen und Schwefel können sich in diesen Salzen in variirenden Verhältnissen vertreten.

Die Isomorphie zwischen Selen und Schwefel hat sich also auch in diesem Falle bestätigt.

Nickeloxydulammoniak, ein Lösungsmittel der Seide und Unterscheidungsmittel derselben von Cellulose;

von *J. Schlofsberger* in Tübingen.

Die blauviolette concentrirte Auflösung von NiO, HO in starkem NH^3 übt eine höchst interessante Einwirkung auf Seide aus. Werden Seidenfäden mit einem Tropfen jener Lösung unter dem Mikroscop zusammengebracht, so nimmt man alsbald eigenthümliche wurmförmige Bewegungen an denselben wahr, gleichzeitig quellen sie ansehnlich auf und

erhalten eine *gelbe* Färbung. Bald darauf verschwinden die Conturen, zum Theil (bei der Rohseide) unter zierlichen Aufblähungen oder Einreifsen der äufsersten Hülle der Fäden, endlich erfolgt eine Lösung. Wird Seide im Reagensglas mit der blauen Nickellösung vermittelst des Glasstabs durchknetet, so wird die Seide bald braungelb, von der Farbe des Eisenoxydhydrates, sie wird schlüpfrig, gallertig, zuletzt erhält man eine *homogene Lösung von braungelber Farbe.*

Werden die Seidefäden im ersten Stadium der Einwirkung durch das neue Reagens mit Wasser ausgesüfst, so hört jede weitere Veränderung auf; auch noch später lassen sie sich durch Auswaschen in dem Stadium der Veränderung festhalten, in welchem sie sich eben befinden; dasselbe erfolgt durch schwache Säure, wobei auch das Volum des Fadens verringert und seine Farbe weggenommen wird.

Auflösungen von Alkalisalzen fällen die Seidenlösung nicht; eben so wenig Zucker- oder Gummilösung. Bemerkenswerth ist, dafs eine Salmiaklösung die braungelbe Lösung der Seide wieder blauviolett färbt, übrigens ohne jede Abscheidung. Durch Säuren wird die Lösung reichlich, und wenn die Säuren nicht zu stark sind, dauernd und in farblosen Flocken gefällt.

Cellulose wird selbst bei mehrtägigem Verweilen von der $NiONH^3$-Lösung durchaus *nicht verändert* (grofser Unterschied von $CuONH^3$); die Baumwollenfasern zeigen noch nach dreitägigem Liegen darin unter dem Mikroscop die ursprüngliche Beschaffenheit; von Aufquellen, von Färbung keine Spur. Auch Kartoffelstärke quillt nicht darin auf; dagegen wird Inulin allmälig gelöst.

Bis jetzt habe ich mich vergeblich bemüht, mit Lösungen von CoO, ZnO, Al^2O^3 in NH^3 irgend eine analoge Einwirkung auf Seide hervorzubringen. Für die Färbung, das Aufquellen und die Lösung der Seide durch mein oder durch das

Schweizer'sche ($CuONH^3$) Reagens ist es im Wesentlichen gleichgültig, ob Rohseide oder solche, die durch Auskochen entgummt worden, angewandt wird.

Einige neue Thatsachen über das Schweizer'sche Reagens;

von *Demselben.*

Das überraschende Lösungs- resp. Quellungsvermögen, welches kürzlich Schweizer an dem $CuONH^3$ in seiner Einwirkung auf die organisirten Kohlenhydrate und mehrere sonst schwer ohne Veränderung lösliche Thierstoffe kennen lehrte, ist für die reine organische Chemie und nicht weniger für deren Anwendung auf Pflanzen- und Thierphysiologie, endlich für manche technische Fragen schon heutigen Tages von ansehnlicher Bedeutung. Ohne Zweifel wird sich dieser ungeahnten Eigenschaft des Kupferoxydammoniaks in der nächsten Zeit die Aufmerksamkeit Vieler zukehren, um sie nach den angedeuteten Richtungen hin erspriefslich zu verwerthen. Damit möge die Mittheilung einiger neuen Erfahrungen hierüber gerechtfertigt werden.

Ich kann den Bericht über meine Wahrnehmungen damit einleiten, dafs ich die Angaben Schweizer's nebst den darauf bezüglichen Beschränkungen oder auch Erweiterungen von Cramer beinahe durchgängig bestätigt fand. Die neuen Thatsachen, die sich mir darboten, beziehen sich besonders auf die Entdeckung des merkwürdigen *Einflufses vieler Salze, so wie von Zucker und Schleimen auf die zu lösende oder bereits gelöste Cellulose.* Daran reihen sich verschiedene Be-

obachtungen über die Kupferlösung der Seide, so wie über das Verhalten einiger anderen organischen Stoffe zu dem Schweizer'schen Reagens.

1) Die *lösende-* resp. *quellende Kraft des* $CuONH^3$ *wird stark vermindert oder gänzlich aufgehoben durch die Anwesenheit von Salzen.* Hierauf wurde ich durch die Wahrnehmung geleitet, dafs eine klare Mischung von SO^3CuO und Salmiakgeist Baumwolle oder schwedisches Papier auch bei mehrtägigem Liegen und häufigem Schütteln ganz unversehrt liefs. Eben so widerstand Baumwolle, die ich mit einer Lösung von $ClNa$, $ClNH^4$, NO^5NH^4O getränkt hatte, dem gut bereiteten Reagens so vollständig, dafs sie nicht einmal aufquoll. Hieraus leitet sich die Vorschrift zur zweckmäfsigsten Bereitung des Reagens ab: Frisch gefälltes und wohl ausgesüfstes $CuOHO$ wird in concentrirtem Salmiakgeist gelöst; je reicher der Gehalt an CuO, desto gröfser und schneller ist die Wirksamkeit der Lösung. — Wird zu einer Lösung von Cellulose in dem gut bereiteten Reagens eine Lösung von Kupfervitriol gesetzt, so löst sich der anfänglich entstehende Niederschlag wieder auf, bald aber entsteht ein anderer flockiger, der auch in überschüssigem Ammoniak oder in Säure nicht wieder verschwindet, er ist Cellulose.

2) Die Lösung der Cellulose, vollständig klar, filtrirbar, unter dem Mikroscop ohne Formbestandtheile, wird durch Zusatz von *starken Lösungen von Alkalisalzen sogleich gefällt.* Eine gesättigte Celluloselösung scheidet bei diesem Verfahren eine hellblaue, flockig-fadige, unter dem Mikroscop amorphe Masse in grofser Menge aus; diese Masse ist nach dem Waschen farblos, unlöslich in Wasser und Säuren und verhält sich durchaus als Cellulose; die überstehende Flüssigkeit enthält keine Cellulose mehr.

3) Eben so vollständig und beinahe noch rascher schlägt *Honig*, oder eine concentrirte Lösung von *arabischem Gummi*

oder *Dextrin in Wasser* die concentrirte Celluloselösung nieder. Auch hier ist die Fällung amorph, ein neuer Beweis, dafs die Cellulose in dem Reagens nicht blofs in ungeheurer Quellung, sondern in wirklicher Löung sich befunden.

4) Für die Wirksamkeit des Reagens ist ein reichlicher Kupferoxydgehalt wesentlich; auch das stärkste wässerige NH^3 ist wirkungslos, bewirkt nicht einmal Aufquellen, wenn es arm an CuO ist. Dagegen wird eine concentrirte durchaus klare Lösung von Cellulose bei sehr *bedeutender Verdünnung mit Wasser* bald trüb, und setzt, je länger sie steht, um so reichlicher helle Flocken ab, auch in wohlverschlossener Flasche, also wenn die Verdunstung von NH^3 gehindert ist.

5) Die Cellulose ist unzweifelhaft *als solche* in dem Reagens löslich. Wird sie durch Salz, Zucker oder Säure wieder daraus abgeschieden und ausgelaugt, so zeigt sie sich als farblos, unlöslich in Wasser, auch nicht darin aufquellend, sie wird mit Jod allein nicht blau, wohl aber mit Jod und SO^3 oder mit dem Schultze'schen Reagens. — Die Celluloselösung giebt beim Kochen keine Fällung von Kupferoxydul, sondern nur allmälig hellblaue Flocken; setzt man nun Kali zu und kocht weiter, so scheidet sich zuletzt schwarzes CuO ab. Wid die Celluloselösung mit der Barreswil'schen Flüssigkeit gekocht, so entsteht auch jetzt keine Reduction zu Cu^2O. — Wird die mit Zucker präcipitirte Celluloselösung sammt dem Niederschlag in's Sieden gebracht, so verliert sich die blaue Farbe, die Flüssigkeit wird gelb oder farblos, der Niederschlag erscheint grobfaserig und hat gleichfalls alles Blau eingebüfst. Auch jetzt noch giebt er mit Jod und SO^3 die Cellulosereaction.

6) Eine gesättigte Lösung von Cellulose läfst sich, doch sehr schwierig, durch Papier filtriren. Die Häute, die sie beim Eintrocknen auf Glas liefert, zeigen unter dem Mikroscop keinerlei Structur und keine dem Collodium ähnliche Cohärenz.

Nitrocellulose, sowohl Schiefsbaumwolle als getrocknetes Collodium, sind in dem Reagens unlöslich.

7) Chloroform oder Aether mit der Celluloselösung geschüttelt mischen sich damit nicht und scheiden nichts aus. Alkohol dagegen, der sich damit mischt, fällt Flocken aus, die sich in Wasser nicht mehr lösen. Concentrirte Harnstofflösung fällt die Cellulosesolution nicht.

8) Kartoffelstärkmehl, welches schon in der Kälte ungemein in $CuONH^3$ aufquillt, wird beim Auswaschen wenigstens in einzelnen Körnern wieder an Volum etwas verringert. Es wird auch beim Erwärmen mit dem Reagens nicht gelöst.

9) *Inulin* (aus Dahlien so wie aus Inula) löst sich ohne aufzuquellen, wie schon Cramer angab, allmälig. Eine Aushöhlung der Körner vor der Lösung konnte ich nicht sehen, wohl aber zerfielen sie zuerst in sehr kleine Fragmente. Die beinahe völlig klare blaue Lösung liefs nach mehreren Stunden oder Tagen alles Inulin wieder von selbst ausfallen, auch im wohlverschlossenen Glase. Der Niederschlag war in Wasser und in NH^3 unlöslich, dagegen löslich in Säuren (z. B. NO^5 und Weinsäure).

10) *Chitin* quillt sogar bei wochenlangem Stehen und beim Erwärmen mit dem Reagens nicht auf, geschweige dafs es sich löste. Eben so unverändert bleiben *Conchiolin, Byssussubstanz*, die *Materie der Velella, Ichthyosisschuppen.* Sehr häufig wird auch die Cellulose nicht angegriffen, bis sie von den auf- oder eingelagerten Unreinigkeiten durch KO, NO^5 u. s. w. gereinigt ist. Die Cellulose vieler niederen Pflanzen konnte ich nicht in Lösung bringen; so namentlich nicht die Cellulosemembran der Hefenzellen. Auch die des Ascidienmantels leistete hartnäckigen Widerstand.

11) Bei der Behandlung der *Seide* mit $CuONH^3$ unter dem Mikroscop beobachtete ich durchaus ähnliches Sichver-

dicken und wurmförmige Bewegungen der Fäden, wie ich es oben von dem $NiONH^3$ geschildert habe. Allein die braune Färbung fehlte. Eben so ist die Kupferseidelösung blau, die Nickelseidelösung braungelb. Salze, Zucker, Pflanzenschleime *fällen die Kupferseidelösung meistens gar nicht* oder doch nur sehr unvollständig, worauf wohl die Concentrationsverhältnisse influiren. Es ist diese Nichtfällbarkeit ein bedeutender Unterschied von der Kupfercelluloselösung; auch ist letztere rein blau, während die entsprechende Seidelösung blauviolett ist. Selbst Säuren fällen die Kupferseidelösung nur unvollständig, bei überschüssiger Mineralsäure oft ganz und gar nicht, während die Cellulosefällung darin ganz unlöslich ist. Wird die Seidekupferlösung mit Honig gekocht, so nimmt sie eine Malagafarbe an, setzt aber nur sparsame Flocken ab.

Ob das NH^3 in dem Schweizer'schen und meinem Reagens durch seine organischen Homologen ersetzt werden kann, mit Beibehaltung der lösenden Kraft, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Tübingen, den 14. April 1858.

Chemische Analyse von Lysimeterrückständen;

von Dr. *Hugo Zoeller*.

Der Königl. Universitätsprofessor, Herr Director Dr. Fraas in München, stellt schon seit geraumer Zeit Versuche an, deren Eine Hauptaufgabe es ist: „die Qualität und Quantität der Bodenbestandtheile kennen zu lernen, welche durch das meteorische Wasser in einer gewissen Zeit verschiedenen Bodenarten entzogen und in den Untergrund geführt werden.“

Die Instrumente, welche **Fraas** zu seinen Versuchen construirt, nennt er Lösungsmesser (Lysimeter). Hinsichtlich der Einrichtung dieser Instrumente, so wie der früher gewonnenen Resultate verweise ich auf das neue Werk von **Fraas**: Die Natur der Landwirthschaft, und auf das erste Heft der Ergebnisse der bayerischen landwirthschaftlichen Versuchsstation.

Die analysirten Rückstände stammten von der Menge meteorischen Wassers, welche im Sommerhalbjahr (vom 7. April bis 7. October) des Jahres 1857 durch 1 Quadratfufs Erde von 6 Zoll Tiefe gingen. Es waren fünf verschiedene Rückstände. Nr. I von gedüngtem Kalkboden mit Vegetation; Nr. II von rohem Thonboden mit Vegetation; Nr. III von rohem Thonboden ohne Vegetation; Nr. IV von gedüngtem Thonboden ohne Vegetation; Nr. V von gedüngtem Thonboden mit Vegetation. — Die Düngung von Nr. I, IV und V geschah je mit 1 Pfund Rindermist, ohne Stroh.

Die Rückstände waren gelbbraun bis schwarzbraun, sehr hygroscopisch.

Die qualitative Analyse ergab in jedem Rückstand dieselben Bestandtheile, bis auf Mangan, welches nur in Nr. III und IV nachgewiesen werden konnte. An Basen enthielten sie: „Kali, Natron, Kalk, Magnesia und Eisenoxyd"; an Säuren und säureähnlichen Körpern; „Kohlensäure, Kieselsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Chlor." Nebst diesen Bestandtheilen waren noch organische Stoffe, Thon und Sand in den Rückständen enthalten.

Eine lösliche Thonerdeverbindung konnte in keinem der Rückstände nachgewiesen werden, eben so wenig Ammoniakverbindungen. Erst beim längeren Kochen mit concentrirter Kalilauge wurde eine Ammoniakreaction wahrnehmbar; es unterliegt aber wohl keinem Zweifel, dafs diese nur entstand

durch den zersetzenden Einflufs der Kalilauge auf die anwesenden stickstoffhaltigen organischen Substanzen.

Es ist das Nichtvorhandensein des Ammoniaks bemerkenswerth, wenn man bedenkt, welche bedeutende Mengen von „Salpetersäure“ sich in den Rückständen finden. — Auf Platinblech erhitzt versprühten die Rückstände im wahren Sinne des Wortes; wurde die Salpetersäure in den Lösungen derselben durch Schwefelsäure frei gemacht, so entwickelte sie mit Kupferdrehspänen erhitzt dicke Nebel von salpetriger Säure und entfärbte Indigosolution in erklecklichem Mafse.

Die Salpetersäure ist aber oxydirtes Ammoniak (Liebig); sie hat sich jedenfalls zum gröfsten Theile aus dem Ammoniakgehalt des Bodens, durch den von der Ackerkrume verdichteten Sauerstoff (Ozon) gebildet. — Es unterliegt gar keinem Zweifel, dafs eine directe Bildung der Salpetersäure, aus dem Stickstoffe der Luft und dem verdichteten Sauerstoffe der Ackerkrume, möglich ist; allein überall, wo der active Sauerstoff Ammoniak antrifft, wird er auf dieses zuerst einwirken.

Das Ammoniak wird aber durch den activen Sauerstoff geradezu in „salpetersaures Ammoniak“ verwandelt (Schönbein und v. Gorup-Besanez). — Kommt in einen Ballon, welcher mit ozonisirter Luft gefüllt ist, verdünnte wässerige Ammoniakflüssigkeit, so verschwindet alle Ozonreaction sogleich, und sie verschwindet so lange, bis alles Ammoniak vollständig in salpetersaures Ammoniak verwandelt ist.

Die Salpetersäure findet sich jedoch in den Lysimeterrückständen nur in Form eines Kalk- oder Magnesiasalzes, und liefert hierdurch einen neuen Beweis für die mächtige Anziehung der Ackerkrume gegen das Ammoniak.

Während einerseits die Fähigkeit der Ackerkrume, den gewöhnlichen Sauerstoff zu verdichten, d. i. in Ozon zu verwandeln, die Bildung des salpetersauren Ammoniaks ermöglicht,

ist es ihre mächtige Anziehung wieder für das Ammoniak, welche die chemische Verbindung aufhebt. — Das Ammoniak wird zurückgehalten, die Salpetersäure geht, wie erwähnt, in Form eines Kalk- oder Magnesiasalzes durch den Boden.

Die Aschen von Nr. II, III und IV gelatinirten beim Abdampfen mit Säuren.

Quantitativ wurden bestimmt: Kali, Natron, Magnesia, Kalk, Eisenoxyd, Chlor, Kieselsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure.

Auf die Bestimmung der Salpetersäure wurde, wegen der nicht bedeutenden Menge des Materials, für dieses Mal verzichtet. Die Rückstände, welche die Lysimeterversuche während dieses Winterhalbjahres und des nächsten Sommers ergeben, sollen neben der Bestimmung der wichtigsten anderen Bestandtheile auch zu der der Salpetersäure dienen.

Die Phosphorsäure konnte nur in einem Falle, bei Nr. I, quantitativ bestimmt werden; in allen übrigen Fällen war ihre Menge so gering, dafs eine Gewichtsbestimmung unmöglich war.

Zur quantitativen Analyse wurden die Rückstände bei 100° C. getrocknet und im bedeckten Platintiegel bei äufserst gelinder Hitze über der einfachen Weingeistlampe verkohlt. Die völlige Zerstörung der anwesenden organischen Stoffe geschah in der Muffel. Sie ging leicht, ziemlich rasch und vollständig bei der Muffeltemperatur, d. i. einer bei Tag schwach sichtbaren Rothglühhitze vor sich.

Ich halte die Muffel für das nothwendigste Requisit bei allen Aschendarstellungen und überhaupt überall da, wo es darauf ankommt, einen fixen Rückstand frei von allen organischen Stoffen zu erhalten. — Man erleidet weder Verluste durch schädlichen Luftzug, noch durch Hitze. Die Aufmerksamkeit, die man auf die Heizung der Muffel wenden mufs, die Länge der Zeit, so wie die nicht unbedeutende Menge Kohlen,

welche zur Herstellung der Asche nothwendig sind, werden reichlich entschädigt durch ein tadelfreies Product, wie es kaum auf anderem Wege erhalten werden kann.

Alle Rückstände lieferten eine gelb gefärbte Asche, bis auf Nr. I, dessen Asche weifs war.

Ein Theil der Asche wurde durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure zur Chlor- und Schwefelsäurebestimmung verwendet.

Der andere gröfsere Theil zur Bestimmung der übrigen Bestandtheile. — Er wurde mit überschüssiger Salzsäure zersetzt, auf dem Wasserbade zur völligen Trockne verdunstet, der trockene Rückstand mit Salzsäure befeuchtet und nach einiger Einwirkung mit der gehörigen Menge siedenden Wassers unter Zusatz von etwas Salzsäure behandelt. — Der Rückstand, aus Kieselsäure, Thon und Sand bestehend, wurde auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, bei derselben Temperatur getrocknet und gewogen. Durch wiederholtes Kochen mit sehr verdünnter Natronlauge wurde die Kieselsäure entfernt, der ungelöst gebliebene Rückstand auf demselben Filter gesammelt, geglüht, gewogen und als Thon und Sand in Rechnung gebracht. Die Gewichtsdifferenz ergab die gelöste Kieselsäure.

Die von der Kieselsäure, dem Thone und Sand abfiltrirte salzsaure Lösung wurde mit Ammoniak gefällt; der Niederschlag, um jedem Kalkverluste vorzubeugen, wiederholt in wenig Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt.

Der Ammoniakniederschlag wurde in wenig Salzsäure gelöst, mit Ammoniak und dann mit Essigsäure übersättigt. Nur bei Nr. I schied sich phosphorsaures Eisenoxyd ab, es wurde gesammelt, geglüht und gewogen. Das essigsaure Filtrat von Nr. I enthielt noch Phosphorsäure und Kalk. — Es wurde mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, und dann mit überschüssigem Ammoniak und chlorammoniumhaltiger Mag-

nesialösung die vom oxalsauren Kalke abfiltrirte Flüssigkeit versetzt.

Die essigsäurehaltende Auflösung der übrigen Niederschläge wurde mit Ammoniak versetzt und der sich ausscheidende Niederschlag als Eisenoxyd in Rechnung gebracht. Es ist natürlich, dafs die geringe Menge Phosphorsäure hierbei mitgewogen wurde. Die vom Eisenniederschlage ablaufende Flüssigkeit wurde erfolglos auf eine Spur von Kalk geprüft.

Die vom Ammoniakniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde in zwei Hälften getheilt.

In der einen Hälfte wurde der Kalk durch oxalsaures Ammoniak und die Magnesia in dem Filtrate und den Waschwassern, welche zuvor stark eingedampft wurden, durch überschüssiges Ammoniak und phosphorsaures Natron gefällt.

Zur Bestimmung der Alkalien wurde die andere gröfsere Hälfte mit Oxalsäure und dann mit überschüssigem Ammoniak und phosphorsaurem Ammoniak versetzt, der Niederschlag abfiltrirt und mit ammonhaltigem Wasser gewaschen. Die erhaltene Flüssigkeit wurde eingedampft, und nachdem das freie Ammoniak vollständig verjagt war, mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Ueberschufs des Bleisalzes mit kohlensaurem und etwas freiem Ammoniak entfernt, das Filtrat eingedampft, gelinde geglüht, mit etwas salzsäurehaltigem Wasser der Rückstand ausgezogen, wiederholt eingedampft, geglüht und die Chlormetalle gewogen. Ihre Scheidung geschah mit überschüssigem Platinchlorid.

Analytische Belege.

Nr. I.

4,13 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz = 2,777 Asche; 0,146 Grm. Asche = 0,107 Chlorsilber; 0,112 Grm. Asche = 0,017 schwefelsaurer Baryt; 2,36 Grm. Asche = 0,078 Grm. lösliche Kieselsäure, 0,066 Sand, 0,019 phosphorsaures Eisenoxyd, 0,022 kohlensaurer Kalk, 0,014

pyrophosphorsaure Magnesia; 1,015 Grm. Asche = 0,821 kohlensaurer Kalk und 0,184 pyrophosphorsaure Magnesia; 1,345 Grm. Asche = 0,101 Grm. Chloralkalien und 0,144 Kaliumplatinchlorid.

Nr. II.

4,013 Grm. bei 100° getrockneter Substanz = 2,786 Asche; 0,335 Grm. Asche = 0,083 Chlorsilber; 0,333 Grm. Asche = 0,152 schwefelsaurer Baryt; 2,274 Grm. Asche = 0,144 lösliche Kieselsäure, 0,051 Thon und Sand; 0,082 Eisenoxyd; 0,66 Grm. Asche = 0,38 kohlensaurer Kalk und 0,092 pyrophosphorsaure Magnesia; 1,614 Grm. Asche = 0,131 Chloralkalien und 0,113 Kaliumplatinchlorid.

Nr. III.

4,63 Grm. bei 100° getrockneter Substanz = 3,121 Asche; 0,219 Grm. Asche = 0,09 Chlorsilber; 0,173 Grm. Asche = 0,067 schwefelsaurer Baryt; 2,228 Grm. Asche = 0,20 lösliche Kieselsäure, 0,07 Thon und Sand, 0,097 Eisenoxyd; 0,746 Grm. Asche = 0,515 kohlensaurer Kalk und 0,015 pyrophosphorsaure Magnesia; 1,432 Grm. Asche = 0,122 Chloralkalien und 0,082 Kaliumplatinchlorid.

Nr. IV.

5,534 Grm. bei 100° getrockneter Substanz = 3,89 Grm. Asche; 0,36 Grm. Asche = 0,268 Chlorsilber; 0,26 Grm. Asche = 0,104 schwefelsaurer Baryt; 2,305 Grm. Asche = 0,103 Grm. lösliche Kieselsäure, 0,024 Thon und Sand, 0,062 Grm. Eisenoxyd; 0,998 Grm. Asche = 0,552 kohlensaurer Kalk und 0,038 pyrophosphorsaure Magnesia; 1,307 Grm. Asche = 0,326 Chloralkalien und 0,173 Kaliumplatinchlorid.

Nr. V.

3,42 Grm. bei 100° getrockneter Substanz = 2,421 Asche; 0,108 Grm. Asche = 0,073 Chlorsilber; 0,140 Grm. Asche = 0,064 schwefelsaurer Baryt; 2,076 Grm. Asche = 0,092 lösliche Kieselsäure, 0,037 Thon und Sand, 0,042 Eisenoxyd; 0,808 Grm. Asche = 0,628 kohlensaurer Kalk und 0,054 pyrophosphorsaure Magnesia; 1,268 Grm. Asche = 0,105 Chloralkalien und 0,119 Kaliumplatinchlorid.

Zusammenstellung und Berechnung.

	Nr. I.	Nr. II.	Nr. III.	Nr. IV.	Nr. V.	
Durch den Boden gegangene Wassermenge	9845	18575	18148	19790	12302	CC.
Fester Rückstand derselben bei 100° C.	4,651	4,73	5,291	6,04	3,686	Grm.
Asche des festen Rückstandes	3,127	3,283	3,545	4,245	2,610	„
Kali	0,064	0,044	0,037	0,108	0,047	Grm.
Natron	0,070	0,104	0,135	0,470	0,074	„
Kalk	1,436	1,070	1,285	1,354	1,136	„
Magnesia	0,203	0,165	0,024	0,058	0,063	„
Eisenoxyd	0,013	0,119	0,150	0,114	0,053	„
Chlor	0,566	0,177	0,379	0,781	0,434	„
Phosphorsäure	0,022	Spur	Spur	Spur	Spur	
Schwefelsäure	0,172	0,504	0,515	0,580	0,412	„
Kieselsäure	0,103	0,210	0,317	0,188	0,115	„
Thon und Sand	0,089	0,074	0,112	0,045	0,047	„
Summe . . .	2,738	2,467	2,954	3,698	2,381	Grm.
Ab das dem Chlor entsprechende Aeq. Sauerstoff . .	0,127	0,040	0,085	0,176	0,095	„
Summe . . .	2,611	2,427	2,869	3,522	2,286	Grm.
Glühverlust und Kohlensäure .	2,040	2,303	2,422	2,518	1,400	„
Summe	4,651	4,730	5,291	6,040	3,686	Grm.

Nach den vorstehenden Analysen enthielten 1 Million Theile Wasser, welche durch Böden von 6 Zoll Tiefe und der beschriebenen Beschaffenheit gegangen wären:

	I.	II.	III.	III.	V.
Fester Rückstand bei 100° C. getrocknet	472,32	254,64	292,64	305,20	291,50
Darin Asche	317,62	176,74	194,78	214,50	212,16
Kali	6,50	2,37	2,03	5,46	3,82
Natron	7,11	5,60	7,43	23,74	6,02
Kalk	145,86	57,60	70,80	68,41	92,34
Magnesia	20,52	8,88	1,32	2,93	5,12
Eisenoxyd	1,32	6,35	8,26	5,76	4,30
Chlor	57,49	9,52	20,87	39,46	35,27
Phosphorsäure	2,23	—	—	—	—
Schwefelsäure	17,47	27,13	27,82	29,30	33,49
Kieselsäure (lösliche)	10,46	11,35	17,46	9,50	9,34

Ein bayerischer Morgen verliert auf 6″ Tiefe in Pfunden *).

	I.	II.	III.	IV.	V.
Wasser	787600	1486000	1451840	1583200	984160
Fester Rückstand darin bei 100°	372	378,40	423,28	423,20	294,88
Asche des Rückstandes	250	262,60	283,60	339,60	208,80
Kali	5,12	3,52	2,96	10,64	3,76
Natron	5,60	8,32	10,80	37,60	5,92
Kalk	115,00	85,60	102,80	108,32	90,88
Magnesia	16,24	13,20	1,72	4,64	5,04
Eisenoxyd	1,04	9,52	12,00	9,12	4,24
Chlor	45,28	14,16	30,32	62,48	34,72
Phosphorsäure	1,76	—	—	—	—
Schwefelsäure	13,76	40,32	41,20	46,40	32,96
Lösliche Kieselsäure	8,40	16,80	25,36	15,04	9,20

Schlüsse :

1) Die mitgetheilten Analysen bestätigen die Absorptionsfähigkeit der Ackerkrume gegen wichtige Pflanzennahrung **).

Ammoniakverbindungen waren in den Lysimeterrückständen nicht einmal qualitativ nachweisbar; eine Quantitätsbestimmung der Phosphorsäure liefs nur Rückstand Nr. I zu; Kali findet sich zwar in allen Rückständen, allein seine Menge ist nicht sehr bedeutend, sie würde es aber noch viel weniger sein, wenn nicht ein guter Theil Kali auf Rechnung der organischen Substanzen der Rückstände zu setzen sei. — Bekanntlich hat aber die Ackerkrume, so weit die Versuche jetzt reichen, kein Absorptionsvermögen für die organischen Theile des Düngers ***).

Die Menge des festen Rückstandes und dessen Asche steht nicht in einem geraden Verhältnifs zur Wassermenge, welche durch den Boden ging.

*) Das Pfund zu 500 Grm. Ein bayerisches Civilpfund = 560 Grm.

**) Diese Annalen CV, 109.

***) Ebendaselbst a. a. O.

2) Die Absorptionsfähigkeit der Ackerkrume erstreckt sich nicht auf das Chlor, die Schwefelsäure und Salpetersäure, diese gehen in Form eines Kalk- oder Magnesiasalzes unabsorbirt durch den Boden *).

3) Die Culturpflanzen erhalten ihre Nahrung nicht durch eine Lösung zugeführt **).

Wenn die vorstehenden Analysen ein Bild abgeben von dem, was im Boden löslich wird, so mufs die Ansicht aufgegeben werden, dafs die Pflanzen ihre Nahrung durch eine Lösung beziehen. Die zu den Versuchen dienenden Bodenflächen lieferten gute Ernten an Körnern und Stroh. Die Mengen Phosphorsäure und Kali, welche die Cerealien zur Stroh- und Körnerbildung bedurften, übersteigen weit die, welche sie möglicherweise durch Lösungen (von der angegebenen Zusammensetzung) hätten erhalten können. Es müfste ferner angenommen werden, dafs das Ammoniak als Bodenbestandtheil (direct) völlig werthlos, und nur indirect, durch seinen Uebergang in Salpetersäure, wirksam sei. — Das meteorische Wasser löst ja bei seinem Durchgange durch den Boden kein Ammoniak, sondern nur Salpetersäure auf.

Aber nicht minder widerstreitet die Vergleichung der Zusammensetzung der Asche der Cerealien und der der Lysimeterrückstände der Ansicht, dafs den Pflanzen ihre Nahrung durch eine Lösung zugeführt würde. Um diese Ansicht durchzuführen, müfste man den Pflanzen ein wirklich enormes Wahlvermögen zugestehen.

Ich erwähne noch, dafs die mitgetheilten Analysen in dem unter Leitung des Herrn Prof. v. Gorup-Besanez stehenden Universitätslaboratorium zu Erlangen ausgeführt wurden.

*) Diese Annalen CV, 109.

**) Diese Annalen CV, 138.

Noch ein Wort über die Anwendung des Leuchtgases als Brennmaterial bei der organischen Analyse;

von *A. W. Hofmann.*

Vor einigen Jahren*) habe ich über eine Vorrichtung berichtet, deren ich mich damals bediente, um Verbrennungen mit Gasfeuer auszuführen. Der beschriebene Apparat liefert sehr brauchbare Resultate, zeigt aber manche Mängel, die ich nicht unerwähnt gelassen habe. Die Drahtnetze, über denen die Luftflamme des Gases brennt, werden schnell zerstört und müssen häufig erneuert werden. Oft zerreifst das Netz während der Verbrennung, die Flamme schlägt durch und das Feuer läfst sich dann kaum mehr reguliren. Der gröfste Uebelstand aber ist dieser, dafs die Temperatur, welche der Ofen giebt, nur in seltenen Fällen erlaubt, die Verbrennung auf die gewöhnliche Weise auszuführen, so dafs man selbst bei Substanzen, welche mit Kupferoxyd gemischt im Kohlenfeuer mit Leichtigkeit verbrennen, die Analyse durch den Sauerstoffstrom vollenden mufs. Hierdurch wird natürlich die Einfachheit des ursprünglichen Verfahrens von Liebig, welche den Fortschritt der organischen Chemie so wesentlich gefördert hat, unerquicklich beeinträchtigt.

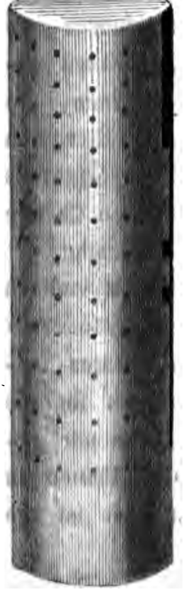
Der von mir beschriebene Verbrennungsofen ist vielfach abgeändert worden; allein die vorgeschlagenen Veränderungen betreffen meist nur einzelne Theile des Apparates, namentlich hat man die mechanischen Vorrichtungen für die Zuführung des Gases modificirt, z. B. statt des von mir gewählten Pistons ein System von Klappen oder Hähnen in Anwendung gebracht. In den meisten Fällen aber ist die

*) Diese Annalen XC, 235.

ursprüngliche Methode beibehalten worden, um Gemenge von Luft und Gas über einem Drahtnetze zu verbrennen. Da ich mit meinem Apparat keineswegs zufrieden war, so habe ich im Lauf der letzten Jahre fast alle die vorgeschlagenen Veränderungen angewendet, ohne indessen eine Vorrichtung zu erlangen, welche meinen Wünschen in jeder Beziehung entsprochen hätte. Ich versuchte daher neue Constructionen, in denen ich allmälig von der alten Methode gänzlich abgeführt wurde.

Nach vieler Zeit und Mühe, die ich diesem Lieblingsgegenstande gewidmet, bin ich endlich bei einer Vorrichtung stehen geblieben, die mich persönlich in jeder Beziehung befriedigt und schnell in der Mehrzahl der Londoner Laboratorien Eingang gefunden hat. Bei der täglich allgemeiner werdenden Anwendung des Gases in den deutschen Laboratorien mag eine kurze Beschreibung des neuen Apparats vielleicht auch dem vaterländischen Leser nicht unwillkommen sein.

Fig. 1.

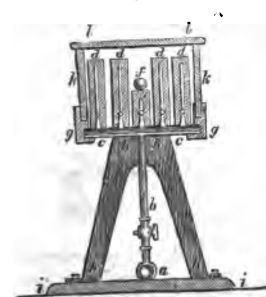


Seit mehreren Jahren sind in England eine eigenthümliche Art von Thonbrennern im Gebrauch, welche zur Verbrennung einer Mischung von Gas und Luft bestimmt, unter dem klingenden Namen „Atmopyres“ im Handel vorkommen. Diese Brenner sind einfache, stark gebrannte, hohle, oben geschlossene Cylinder von gewöhnlichem Pfeifenthon oder ähnlicher Masse. Die von mir gebrauchten Thonbrenner sind 8,5 Centimeter hoch, von 2 Centimeter äufserem und 1 Centimeter innerem Durchmesser. Die Seitenwände derselben sind mit kleinen Oeffnungen versehen, etwa dem Querschnitt einer Stecknadel entsprechend. Diese Durchbohrungen

sind reihenweise angebracht. Ihre Anzahl wechselt; in den von mir gebrauchten, in vorstehender Figur 1 in natürlicher Gröfse abgebildeten, sind 10 Reihen, jede von 15 Löchern. Steckt man einen solchen Thoncylinder lose auf einen gewöhnlichen Gasbrenner, so brennt das Gas bei geeigneter Stellung des Hahns mit vollkommen blauer Flamme, welche den Cylinder umhüllt und in kurzer Zeit zum Glühen bringt. Da man diese Thonbrenner leicht und wohlfeil herstellen kann und da sie in der That ganz unverwüstlich sind, so habe ich versucht, einen ganzen Verbrennungsapparat für die organische Analyse aus diesem Material zusammenzusetzen. Der Erfolg dieses Versuchs hat meine kühnsten Erwartungen übertroffen.

Die Einrichtung des Apparates ist eigentlich durch die eingeschalteten Holzschnitte hinreichend gegeben; zur näheren Erläuterung diene noch folgendes. In eine etwa 90 Centimeter lange und 2 Centimeter dicke Messingröhre (*a.* in dem Durchschnitt Fig. 2), welche auf beiden Seiten mit der Gasleitung des Laboratoriums in Verbindung steht, sind 30 bis 34 mit Hähnen versehene, 30 Centimeter hohe und 1 Centimeter dicke Röhren *b.* befestigt, deren jede einen 15 Centimeter langen und 15 Centimeter dicken Querarm *c.c.* trägt. In jeden dieser Querarme sind 5 gewöhnliche Gasbrenner (Fischschwanzbrenner, welche bei vollem Lichteffect beiläufig 4 Cubikfufs Gas verbrauchen) eingeschraubt, auf welche man die entsprechende Anzahl von Thonbrennern aufsetzen kann. Diese Thonbrenner *d.d.d.d.*

Fig. 2.



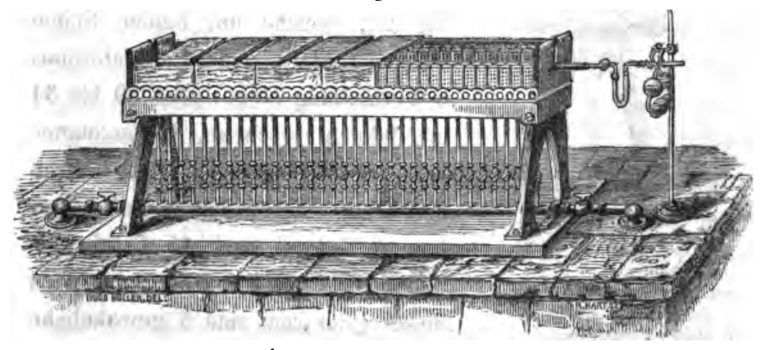
a. Horizontales Gasleitungsrohr.
b. Verticale, mit Hahn versehene Gasröhre.
c.c. Brennerarm.
d.d.d.d. Hohe Thonbrenner.
e. Niedriger Thonbrenner.
f. Verbrennungsröhre.
g.g. Eiserner Rahmen.
h.h. Gufseiserner Fufs.
i.i. Gufseiserne Platte.
k.k. Seitenplatte von Thon.
l.l. Deckplatte von Thon.

haben die angegebenen Dimensionen, mit Ausnahme des mittleren *e.*, der nur 4,5 Centimeter hoch und mit 70 bis 80 Brennlöchern versehen ist. Er dient als Unterlage für die Verbrennungsröhre *f.*, welche auf diese Weise in eine Rinne von Thon zu liegen kommt. Das ganze System der neben einander stehenden Brennerarme erhält durch einen starken eisernen Rahmen *g.g.* die nöthige Stabilität; dieser ruht auf 2 starken gufseisernen Füfsen, *h.h.*, welche auf die eiserne Platte *i.i.* aufgeschraubt sind. Der eiserne Rahmen *g.g.* enthält überdiefs eine Rinne, in welche sich bewegliche Seitenplatten von Thon, *k.k.*, einschieben lassen. Letztere sind von derselben Höhe, wie die gröfseren Brenner, da sie aber auf dem Rahmen aufsitzen, so überragen sie dieselben um etwa 1,5 Centimeter. Auf die Seitenplatten endlich werden bewegliche Deckplatten *l.l.* gleichfalls von Thon aufgelegt.

Die ganze Disposition des Apparats erhellt vielleicht am besten durch einen Blick auf die in Fig. 3 gegebene Totalansicht.



Fig. 3.



In dem vorderen, dem Kaliapparat zugewendeten Theile sind die Seitenplatten und Deckplatten weggelassen, um die Stellung der Thonbrenner zu veranschaulichen. Während der Verbrennung sind alle Brenner mit Thonplatten umgeben, wie diefs der hintere Theil des Apparats darstellt.

Noch mag hinsichtlich der Construction bemerkt werden, dafs der Effect des Verbrennungsofens wesentlich von der richtigen Stellung der Brenner abhängt. Der geeignetste Zwischenraum zwischen den einzelnen Brennern ist nach vielen zu diesem Behufe angestellten Versuchen etwa 3 Millimeter. Von Wichtigkeit für eine gleichmäfsige Temperatur ist es, dafs die Entfernung zwischen den einzelnen Brennerarmen sich stets gleich bleibe; die Stellung der einzelnen Brennerarme ist defshalb durch eine entsprechende Vertiefung in dem eisernen Rahmen *g.g.* (Fig. 2) noch besonders gesichert.

Hinsichtlich des Gebrauchs des Ofens bedarf es kaum einer erläuternden Bemerkung. Je nach der Länge der Verbrennungsröhre öffnet man im Anfang der Verbrennung etwa 8 bis 10 Hähne, jedenfalls die für den gegebenen Fall gröfstmögliche Anzahl. Hat man Sorge getragen, die Gaszufuhr entweder durch die im Gasleitungsrohr angebrachten Hähne, oder durch die Einzelhähne nach Bedarf zu reguliren, so zeigt der brennende Theil des Ofens in 10 bis 12 Minuten die vollständigste Rothgluth, die sich mit nichts anderem vergleichen läfst, als mit der Holzkohlengluth in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen. Die Hitze, welche der Thonofen liefert, ist äufserst gleichförmig, und da sie sich der Verbrennungsröhre vorzugsweise durch Ausstrahlung der glühenden Thonmasse mittheilt, so begreift man, dafs sämmtliche Theile der Röhre gerade wie im Kohlenfeuer eine ganz gleiche Temperatur erlangen müssen. In dieser Beziehung ganz besonders unterscheidet sich der neue Apparat von sämmtlichen früheren Vorrichtungen dieser Art. Der zu erzielende Hitzegrad steht überdiefs ganz in der Hand des Operirenden. Nimmt man die ganze Leistfähigkeit des Ofens in Anspruch, so liefert er dieselbe Temperatur, wie das stärkste Kohlenfeuer in einem Verbrennungsofen und die

schwer schmelzbarsten Röhren fliefsen dann leicht zusammen. Durch geeignete Stellung der Hähne läfst sich indessen jeder beliebige Hitzegrad erreichen, zumal man nur in den Kanal zu sehen hat, um aus der Farbe der glühenden Thoncylinder bei einiger Uebung schnell ein Urtheil über die Temperatur des Ofens zu gewinnen. Es verdient indessen bemerkt zu werden, dafs die Vorrichtung eher mehr als weniger Hitze liefert, als man braucht; ich ziehe es daher vor, die Verbrennungsröhre unter allen Umständen durch eine Metallhülle zu schützen. Hierzu dient vortrefflich das im Handel vorkommende Messingdrahtgeflecht, das sich leichter handhaben und während einer gröfseren Anzahl von Verbrennungen gebrauchen läfst, als das Kupfer- oder Messingblech, welches gewöhnlich zu diesem Zweck angewendet wird.

Aus dem Gesagten erhellt, dafs der Ofen sich für viele Fälle eignet, in denen man bisher die Holzkohle kaum hat entbehren können. Während der Zeit, dafs derselbe im Gebrauch ist, sind alle Arten von Analysen, von der Verbrennung des Aethers bis zur Kohlenstoffbestimmung im Gufseisen, mit gleichem Erfolg damit ausgeführt worden. Es braucht kaum bemerkt zu werden, dafs man die Verbrennung mit oder ohne Sauerstoff ausführen kann, wie es der specielle Fall erheischen mag. Auch zu anderweitigen Röhrenoperationen, zum Durchleiten von Dämpfen durch glühende Röhren (Darstellung von Propylengas), zur Reduction von Kupferspähnen u. s. w. ist er trefflich geeignet. Für letztere so häufig wiederkehrende Operation lassen sich die Brenner leicht in der Weise versetzen, dafs man durch die Substitution einer Reihe von niedrigen für hohe Brenner zwei Rinnen bildet, in denen sich zwei Röhren auf einmal erhitzen lassen, die man mittelst Caoutchoucröhren durch den Wasserstoffapparat speisen kann. Gelegentlich ist es sogar mit gutem Erfolg versucht worden, zwei ähnlich gemischte und gefüllte Ver-

brennungsröhren auf dieselbe Art gleichzeitig zu erhitzen. Bei kurzen Verbrennungsröhren, bei Stickstoffbestimmungen z. B., kann man die Leistfähigkeit des Apparats auch noch in der Weise erhöhen, dafs man gleichzeitig auf beiden Seiten verbrennt.

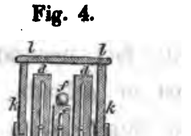
Einer der Hauptvortheile des neuen Apparates ist seine Dauerhaftigkeit. Obwohl seit 10 Monaten fast täglich im Gebrauch, ist kaum eine Reparation nöthig geworden. Die Thonbrenner sind, wie bereits bemerkt, fast unzerstörbar. Springt aber auch einmal einer, so ist er schnell, selbst während der Verbrennung entfernt und durch einen neuen ersetzt. Auch die Thonplatten halten, wenn sie gut gebrannt sind, sehr lange, und dienen selbst nach dem Springen oft noch Monate lang. Ich war anfangs bange, die kleinen Oeffnungen möchten sich mit Kohle verstopfen, allein die Mischung des Gases mit Luft und die Vertheilung der Verbrennung — in dem von mir gebrauchten Apparat strömt das Brenngas aus 24000 bis 25000 Oeffnungen aus — ist so grofs, dafs sich weder auf den Brennern noch in den Mündungen die kleinste Spur von Kohle ausscheidet.

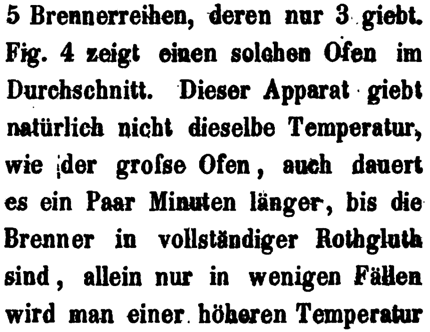
Es bleibt jetzt nur noch übrig, ein Paar Versuche zu erwähnen, welche zur Ermittelung des Gasverbrauchs angestellt wurden. Diese Versuche zeigten, dafs eine Verbrennung, welche eine Stunde andauert und die ganze Länge des Ofens in Anspruch nimmt, im äufsersten Falle von 80 bis 100 Cubikfufs Gas verzehrt. Für eine gewöhnliche Kohlenstoffbestimmung mit 24 Brennerreihen, die in der Regel nicht mehr als 40 Minuten dauert, braucht man etwa 50 bis 60 Cubikfufs, für eine Stickstoffbestimmung 25 bis 30 Cubikfufs. Ganz ähnliche Resultate hat Dr. Watson erhalten. Hieraus ergiebt sich, dafs ein solcher Gasapparat eine aufserordentliche Ersparnifs erzielt, besonders an Orten, wo das Gas billig und Holzkohle kostspielig ist. In London kostet

die Kohle für eine Verbrennung beiläufig das Sechsfache von dem, was die Ausgabe für das Gas beträgt, so dafs in einem Laboratorium, wo viele Analysen gemacht werden, die Ersparnifs an Brennmaterial die ursprüngliche Auslage für Beschaffung des Apparates schnell deckt.

Man kann die Anschaffungskosten, so wie den Gasverbrauch noch weiter herabstimmen, wenn man dem Ofen statt 5 Brennerreihen, deren nur 3 giebt. Fig. 4 zeigt einen solchen Ofen im Durchschnitt. Dieser Apparat giebt natürlich nicht dieselbe Temperatur, wie der grofse Ofen, auch dauert es ein Paar Minuten länger, bis die Brenner in vollständiger Rothgluth sind, allein nur in wenigen Fällen wird man einer höheren Temperatur bedürfen. Ein solcher kleinerer Apparat liefert auch für Vorlesungen treffliche Dienste, und es läfst sich dann noch eine weitere Vereinfachung durch Verminderung der Hähne bewerkstelligen.

Fig. 4.





Schliefslich noch aufrichtigen Dank meinen Freunden Dr. Watson und Dr. Müller, deren Interesse für den Verbrennungsapparat die Ausführung desselben wesentlich erleichterte. Sehr verbunden bin ich auch Herrn R. H. Hefs, der sich der mechanischen Ausführung der Vorrichtung unterzogen hatte und dessen unermüdlicher Ausdauer bei endlosen Abänderungen ich einen Apparat verdanke, den ich für meine Untersuchungen nicht mehr missen möchte.

London, 8. April 1858.

Ueber die Producte der trockenen Destillation des rheinischen Blätterschiefers (*Schiste bitumineux*), der sächsischen so wie der thüringischen Braunkohle, und die Anwendung derselben als Beleuchtungsmaterialien;

von Dr. *Hermann Vohl* in Bonn.

(Schlufs zu Bd. XCVII, 9, XCVIII, 181 und CIII, 283 dieser Annalen.)

Behandlung des paraffinhaltigen Oels, behufs Darstellung des Paraffins, so wie des zum Schmieren von Maschinentheilen anzuwendenden schweren Oels.

Das bei der Theerdestillation gewonnene, in der Kälte erstarrende Oel (siehe diese Annalen CIII, 303) wird zur Wegschaffung der Carbolsäure, des Kreosots und des ihm beigemischten Schwefelwasserstoffs mit 10 pC. sehr concentrirter Kali- oder Natronlauge in einem bleiernen oder gufseisernen Gefäfse bei einer Temperatur von 100° C. gemischt, und nachdem sich die Flüssigkeiten getrennt haben, die Lauge durch einen am Boden des Gefäfses befindlichen Hahn abgelassen. Das Oel hat durch diese Operation seine braune Farbe verloren und sein Geruch ist kaum bemerklich.

War das paraffinhaltige Oel lange Zeit mit der Atmosphäre in Berührung gewesen, so ist dasselbe durch Sauerstoffaufnahme sehr stark gebräunt und die Entfärbung durch die Lauge findet nicht in dem hohen Grade statt, wie bei dem frisch bereiteten Oel.

Das Oel wird nun mit siedendem Wasser gewaschen und von demselben getrennt in einem bleiernen Mischungsgefäfs mit 10 pC. (66° B.) concentrirter Schwefelsäure bei 100° C. innig gemischt und 2 bis 3 Stunden der Digestion überlassen.

Die Schwefelsäure sammelt sich mit dem ausgeschiedenen Harze am Boden des Gefäßes und wird durch einen dort befindlichen Hahn abgelassen. Nachdem das paraffinhaltige Oel mit siedendem Wasser gewaschen und die Säure durch geringe Mengen Aetzlauge abgestumpft worden ist, ist dasselbe beinahe farblos geworden und zeigt den Geruch des gereinigten Photogens. Beim Erkalten scheidet sich das Paraffin in grofsen perlmutterglänzenden Krystallblättern aus dem Oele ab. Die nächste Arbeit besteht darin, das krystallisirte Paraffin von dem Oele zu trennen. Bei dem Versuch, durch einfache Filtration diefs zu bewerkstelligen, stellten sich der Ausführung dieser Operation viele Schwierigkeiten in den Weg, und es wurden zu dem Ende mancherlei Methoden vorgeschlagen und angewandt. Die ersten Versuche auf der Beueler Augustenhütte, welche ich vornahm, bestanden darin, dafs ich die Paraffinmasse in dichte Tücher eingeschlagen zuerst einem gelinden Druck unterwarf und nachdem die Masse mehr Consistenz angenommen, einem stärkeren und zuletzt einem sehr starken Druck aussetzte. Die Prefskuchen sind halb durchsichtig, ziemlich fest und klingend. Ich liefs nun dieselben demselben hohen Druck bei einer Temperatur zwischen 40 und 42° C. aussetzen. Es wurde noch eine erhebliche Menge Oel ausgeprefst, welches in der Kälte butterähnlich erstarrte. Die Prefskuchen hatten an Härte bedeutend zugenommen, doch war ihre Durchsichtigkeit nicht vermehrt worden. Wie bekannt giebt der Entdecker des Paraffins, Reichenbach, diesen Körper als indifferent in seinem Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure (in der Wärme) an; und es wurden demnach die Prefsrückstände mit concentrirter 66° Schwefelsäure in der Wärme behandelt. Die Einwirkung der Schwefelsäure auf das unreine Paraffin ist eine ziemlich energische und es scheiden sich grofse Mengen von Kohlenstoff ab, bei gleich-

zeitig starker Entwickelung von schwefliger Säure. Diese Reaction schrieb ich der Einwirkung der Schwefelsäure auf das das Paraffin begleitende Oel zu.

Wenn das Gemisch nicht über 100 Grad erwärmt wurde, so sammelte sich das Paraffin auf der Oberfläche der Schwefelsäure als eine klare, beinahe farblose Flüssigkeit an. Wurde das Gemisch stärker erhitzt, so begann ein dem Sieden ähnliches Aufbrausen der Masse, es entwickelten sich grofse Quantitäten schwefligsauren Gases und zuletzt nahm die Schwefelsäure eine teigartige Consistenz an, wobei gleichzeitig das Paraffin durch ausgeschiedenen Kohlenstoff schwarz gefärbt wurde. Wurde nun das Paraffin von dem sauren Rückstande getrennt, dann mit Wasser und zuletzt mit starker Lauge behandelt, so erhielt ich beim Erkalten eine durchscheinende harte weifse klingende Masse von Paraffin, deren Schmelzpunkt bei 50° C. lag. Wenn man den Verlust, den das geprefste Paraffin durch diese Behandlung erlitten hatte, bestimmte, so betrug er über 25 pC. Das erhaltene Paraffin hatte jedoch nicht die Eigenschaft des Reichenbach'schen, insofern es mit Schwefelsäure erwärmt abermals eine Schwärzung letzterer hervorrief und eine bedeutende Entwickelung von schwefliger Säure abermals auftrat. Der Verlust, den das rohe Paraffin erlitt durch Behandlung mit Schwefelsäure, bis dafs es die von Reichenbach angegebene Eigenschaft erhielt, betrug zwischen 80 und 90 pC. Offenbar war also der Prefsrückstand ein Gemisch von dem Paraffin ähnlichen Körpern, indem sie wie dieses eine Wachsconsistenz besafsen, von demselben jedoch abwichen, indem sie durch Behandeln mit Schwefelsäure in der Wärme zersetzbar waren. Das Paraffin machte den kleinsten Bestandtheil dieser Wachsmasse aus, und die Behandlung mit Schwefelsäure, nach Reichenbach, konnte bei der Fabrikation ohne Beschränkung keine Anwendung finden. Die geringe Ausbeute an

Paraffin nach dem **Reichenbach'schen** Verfahren ist demnach sehr erklärlich.

Um das Paraffin aus dem paraffinhaltigen behandelten Oele abzuscheiden, wurde von **Wiesmann** u. Comp. die Centrifugalmaschine zuerst in Anwendung gebracht, und man versprach sich sehr günstige Resultate, die man in der Wirklichkeit jedoch nicht erhielt.

Die Paraffinmasse wurde nämlich, nachdem sie in einem Eiskeller auf 0° gebracht worden war, dieser bekannten Maschine übergeben und das Umherschleudern der Masse durch Siebe und Tücher verhütet. Bei dieser Methode werden die feinen Krystallblättchen des Paraffins mit grofser Gewalt nach Aufsen geschleudert, wodurch sie zertrümmert werden. Die Zertrümmerung ruft ein Flüssigwerden der Masse hervor und das Paraffin gelangt in diesem zerkleinerten Zustande gemeinschaftlich mit dem Oel durch die Siebe und Tücher. Letztere werden auch häufig total verstopft. Diese grofsen Mängel bewogen mich, das Oel von dem Paraffin durch Saugen vermittelst luftleerer Räume zu trennen. Ich nenne diesen Apparat den Lutschapparat; seine Einrichtung ist zu einfach, als dafs eine Beschreibung nöthig wäre. Aus diesem Apparate erhält man das Paraffin trocken in perlmutterglänzenden Blättchen.

Wagemann giebt an, dafs er, nachdem das Paraffin aus der Centrifugalmaschine kommt und eine kalte Pressung erlitten hat, es mehremals mit concentrirter Schwefelsäure und starken alkalischen Laugen behandele, alsdann der warmen Presse übergebe und zuletzt dasselbe bei 160 und 170° C. mit concentrirter Schwefelsäure behandele und nun in einem silbernen Kessel mit Natronhydrat schmelze. Die angewandte Schwefelsäure giebt er zu 75 pC. (? ! —) an. Es ist leicht ersichtlich, dafs durch die grofse Menge der angewandten Schwefelsäure die dem Paraffin ähnlichen Kohlenwasser-

stoffe durch Einwirkung derselben bei dieser hohen Temperatur zerstört werden; dafs dagegen ein Product erzielt wird, welches dem Paraffin von Reichenbach sehr nahe kommt.

Das Paraffin, d. h. die Mischung der festen Kohlenwasserstoffe, wie sie die trockene Destillation liefert, soll uns ein Material zur Kerzenfabrikation abgeben, und es kann dem Fabrikanten wenig daran liegen, ob er ein chemisch-reines Product erzielt, wenn nur sein Fabrikat der Anwendung, die es finden soll, entspricht. Das Gemisch der festen Kohlenwasserstoffe kann mit einem sehr geringen Aufwand an Säure gereinigt werden, der Verlust ist alsdann ein sehr geringer und das Product entspricht vollkommen den Anforderungen.

Das Paraffin, welches nach letzterer Methode dargestellt worden ist, ist dem Aeufseren nach und in Bezug auf seine Anwendung als Beleuchtungsmaterial von dem reinen Paraffin nicht zu unterscheiden, theilt jedoch nicht die Eigenschaft der Unzersetzbarkeit durch Schwefelsäure; die Ausbeute ist jedoch fast um das Doppelte gröfser. Die Methode besteht in Folgendem :

Nachdem das paraffinhaltige Oel auf der Lutschmaschine von dem schweren Oel befreit worden ist, wird es mit einigen Procenten reinem Photogen (5 bis 8 pC.) von 0,800 spec. Gewicht zusammen geschmolzen, und im Falle die Masse beim Erkalten grofsblätterig krystallisirt, zerkleinert auf den Lutschapparat gebracht und nun noch mit einer kleinen Quantität Photogen nachgewaschen. Durch dieses Verfahren wird die letzte Spur von schwerem Oel beseitigt und der Körper blendend weifs. Man giebt dann das Paraffin in einen kleinen Abblaseständer, in welchem nun durch Dampf die letzten Spuren Photogen entfernt werden. Das abgesaugte ölhaltige Photogen kann durch Abblasen wieder gereinigt werden.

Diese letztere Methode ist sicherer wie erstere und liefert eine bedeutend gröfsere Menge dieses Kerzenmaterials von derselben Güte.

Das aus der Paraffinmasse resultirte schwere Oel wird in dem Abblaseständer mit hoch gespannten Dämpfen von circa $3^1/_2$ Atmosphären behandelt, und man erhält auf diese Weise noch 10 pC. Photogen (des angewandten schweren Oeles).

Die von der Paraffinmasse abgelutschten Oele werden, nachdem das Photogen abgeblasen ist, mit den Rückständen der bei der Photogenfabrikation resultirten Oele gemischt und unter dem Namen Gas- oder Schmieröl in den Handel gebracht. Die Benennung wird durch die Anwendung des Oeles gerechtfertigt, insofern, als man dieses Product bei der Oel- oder Harzgasfabrikation mit Vortheil anwendet und durch einen Zusatz von Talg oder einer wasserfreien Harzseife dasselbe in eine vortreffliche Wagen- und Maschinenschmiere überführt.

Darstellung der Carbolsäure und des Kreosots aus den bei der Reinigung angewandten alkalischen Laugen.

Die Laugen, welche man bei der Reinigung von den Oelen und der Paraffinmasse abläfst, sind mit Carbolsäure und Kreosot stark beladen. Sie werden behufs der Zersetzung mit den bei der Oel- und Paraffinreinigung gebrauchten Säuren in einem Bleiständer bis zur stark sauren Reaction gemischt und der Ruhe überlassen. Es scheiden sich diese beiden Substanzen als eine ölartige Flüssigkeit auf der Oberfläche der Mischung ab, und mufs man Acht haben, die schwefelsauren Alkalien, sobald sich beide Flüssigkeiten getrennt haben, noch warm abzulassen, indem sonst sich ein grofser Theil des schwefelsauren Salzes krystallinisch abscheidet und die Trennung erschwert, sogar in manchen Fällen unmöglich macht. (Die Mischung braucht nicht besonders erwärmt zu

werden, indem bei der heftigen Einwirkung der Säure auf die alkalischen Laugen die Mischung fast ins Sieden geräth.)

Es ist nicht vortheilhaft, nur so viel Säure zur Zersetzung anzuwenden, als die Basen zu ihrer Sättigung erheischen, da die neutralen Salze der Alkalien schwerer löslich wie die sauren sind; es würden sich demnach bedeutende Mengen der neutralen schwefelsauren Alkalien ausscheiden, die ein Erschweren der Trennung zur Folge hätten. Dieser Uebelstand wird dadurch vermieden, dafs man so viel Säure zusetzt, dafs sich die leichter löslichen sauren Salze bilden können.

Die erhaltene ölartige Flüssigkeit wird nun in eine gufseiserne Destillirblase mit niederem Hut gegeben und über freiem Feuer der Destillation unterworfen. Man erhält im Anfange ein sehr liquides, farbloses, stark riechendes leichtes Oel, welches in der Photogenfabrikation verwendet wird. In einem zweiten Stadium geht alsdann das Kreosot und die Carbolsäure farblos über. Die Destillation wird bis zur Trockne des Kessels fortgesetzt. Das Destillat nimmt sehr bald durch Sauerstoffaufnahme eine braune Farbe an und ist schwerer als Wasser. Es findet seine Verwendung bei der Conservirung des Holzes und des Segel- und Tauwerks. Zur Applicirung der Carbolsäure und des Kreosots habe ich nachfolgendes Verfahren angewandt : das Holz wird in eisernen Behältern mit Wasserdämpfen so lange behandelt, bis dafs alle Luft aus demselben ausgetrieben ist. Nachdem der Dampf abgesperrt ist, wird der eiserne Behälter mittelst eines Rohres mit einem Bottich in Verbindung gesetzt, in welchem sich eine alkalische Auflösung dieser beiden Substanzen befindet. Durch die Abkühlung des Behälters, in welchem sich das Holz befindet, werden die Dämpfe condensirt und ein luftleerer resp. luftverdünnter Raum etablirt, der das Aufsaugen der Flüssigkeit aus dem Bottich bedingt. Das Holz

schwängert sich mit diesen fäulnifswidrigen Substanzen und wird zum Fixiren derselben mit einer verdünnten Eisenvitriollösung bestrichen. Die Schwefelsäure des Vitriols bemächtigt sich des alkalischen Lösungsmittels, das Kreosot und die Carbolsäure verbindet sich mit der Holzfaser und das Eisen wird in den Poren des Holzes niedergeschlagen.

Das Tränken von Segeltuch und der Schiffstaue geschieht, indem man dieselben durch ein starkes Lohbad nimmt und der alkalischen Kreosotlösung aussetzt, alsdann die Eisenvitriollösung einwirken läfst.

Die Verwendung des Theerwassers zur Darstellung von Ammoniaksalzen und Essigsäure.

Das Theerwasser wird einer Vorprüfung unterworfen, um den Ammoniak- und Essigsäuregehalt approximativ zu bestimmen. Beträgt der Ammoniakgehalt weniger als $^1/_4$ pC., so ist eine Austreibung aus demselben nicht vortheilhaft und findet alsdann das Theerwasser seine Verwendung bei der Düngerfabrikation; eben so ist das Wasser nicht zur Darstellung der Essigsäure geeignet, wenn es weniger als $^3/_4$ pC. Essigsäure enthält. Man kann unbeschadet der Güte der ölartigen Destillationsproducte im Allgemeinen das Rohmaterial auf einen Wassergehalt von 25 pC. bringen und dadurch das Theerwasser möglichst stark mit Ammoniak und Essigsäure geschwängert erhalten. Enthält das Theerwasser eine hinreichende Menge Essigsäure, so wird es mit einem Viertel seines Volumens gebrannten Gyps, oder so lange mit verwittertem Glaubersalz (wird erhalten als Nebenproduct bei der Kreosot- und Carbolsäurebereitung) versetzt, als dasselbe sich noch lösen will. Die Essigsäure wie die Ammoniaksalze werden dadurch sehr concentrirt. Man giebt nun die Flüssigkeit in eine kupferne Blase, welche gut ver-

zinnt ist und erhält durch Destillation einen sehr concentrirten Holzessig, der nach bekannter Weise ferner gereinigt werden kann. Der Rückstand von dieser Destillation wird mit Kalk zusammengebracht und das Ammoniak abgetrieben. Das Ammoniakgas wird nun entweder zu Aetzammoniak verwandt, oder von Salzsäure absorbirt als Salmiak in den Handel gebracht. Hat das Theerwasser nur Spuren von Essigsäure, dabei aber einen erheblichen Ammoniakgehalt, so wird dasselbe in grofsen hölzernen Gefäfsen mit Kalkhydrat gemischt und durch ein in die Flüssigkeit tauchendes Rohr vermittelst Wasserdämpfen zum Sieden gebracht. Das bei 100° C. entweichende Ammoniakgas läfst man entweder von Wasser oder von verdünnten Säuren absorbiren.

Die Benutzung des Destillationsrückstandes.

Die Destillationsrückstände der bituminösen Fossilien kann man in zwei verschiedene Arten theilen, in solche, die vermöge ihres bedeutend hohen Kohlenstoffgehalts sich zu Brennmaterialien eignen, und in solche, die wegen ihres hohen Aschengehalts ein Verwenden als Brennmaterial nicht zulassen. Zu der ersteren Sorte gehören die Rückstände des Torfs, der holzigen und mancher erdigen Braunkohlen, zur zweiten die des Blätterschiefers, der erdigen Braunkohle, so wie die des Posidonienschiefers. Die Rückstände ersterer Art sind, sobald die Structur noch beibehalten ist und ein Zerklüften nicht Statt gehabt hat, bei manchen metallurgischen Processen selbst vor dem Gebläse mit Vortheil zu verwenden. Die kohligen Rückstände von leichtem Torf sind wohl als Brennmaterial bei manchen Gewerben zu verwenden, doch kann von einer Anwendung derselben zu hüttenmännischen Zwecken, wobei das Gebläse in Anwendung kommt, keine Rede sein. Diese leichten Kohlenrücksände können dem

Gebläse keinen Widerstand bieten und werden von ihm funkensprühend umhergeworfen.

Diese Rückstände des leichten Faser- so wie Baggertorfs sind mit Vortheil von mir zum Heizen der Backöfen verwandt worden, und hat man bei der Anwendung dieses Brennmaterials nie ein Rauchigwerden des Brodes zu befürchten, auch wird durch diese Feuerung die Nachbarschaft nicht durch den lästigen Rauch, den das Heizen unserer jetzigen Backöfen mit Holz bei regnerischem Wetter verursacht, belästigt.

Die kohlenstoffreichen Destillationsrückstände mancher erdiger Braunkohlensorten können wohl als Brennmaterial benutzt werden, wenn der Rost danach construirt ist. In den meisten Fällen sind nämlich dieselben staubig zerfallen und mufs demnach die Construction des Rostes das Durchfallen des Brennmaterials verhüten.

Zu dem Ende lege ich einen doppelten Rost in der Art über einander, dafs die Balken des oberen den Zwischenraum des unteren bedecken und beide einen Abstand gleich dem Roststabzwischenraum haben. Auch ist hier die Anwendung des Schaufel- oder Schuppenrostes angezeigt. Der feinstaubige Kohlenrückstand der erdigen Braunkohle kann auch, wenn er nicht sehr viel Thon enthält, zur Bereitung der Wichse angewandt werden und ersetzt sehr vortheilhaft in dieser Hinsicht die Knochenkohle. Zu dem Zweck mufs man denselben mit 10 pC. verdünnter Schwefelsäure (ein Pfund Schwefelsäure auf 2 Pfund Wasser) besprengen und tüchtig umschaufeln; es bildet sich dadurch Gyps, der einen gröfseren Raum einnimmt, die einzelnen Kohlentheilchen auflockert und sie beim Vermischen in ein höchst fein zertheiltes Pulver verwandelt. Die entfärbende Kraft des Braunkohlenrückstandes würde denselben zur Anwendung bei der Zuckerfabrikation tauglich machen, wenn nicht der bedeutende

Eisengehalt der meisten Sorten diese Verwendung bedeutend beeinträchtigte.

Die Fähigkeit Ammoniak zu absorbiren kommt dem Kohlenrückstand in hohem Maſse zu, weſshalb ich denselben, wenn er anders keine Verwendung finden konnte, mit Ammoniakwasser mengte und ihn als Dünger verwandte.

Die zweite Art des Kohlenrückstandes, der keine Verwendung als Brennmaterial zuläſst, zerfällt in zwei verschiedene Sorten, wovon die eine nur als Dünger verwandt werden kann, die andere auſser dieser Verwendung die Benutzung zur Alaunfabrikation zuläſst.

Der Rückstand sehr schwefelkiesreicher Blätter- und Posidonienschiefer kann fast immer mit Vortheil zur Alaunfabrikation verwandt werden, wenn der Kohlenstoffgehalt ein Fortglühen der entzündeten Masse ermöglicht. Das Verbrennen geschieht zu diesem Ende in eigenthümlich construirten Oefen, wobei die entwickelte Wärme entweder zum Trocknen des zur Destillation zu verwendenden Schiefers, oder zum Abdampfen der Alaunlaugen genutzt wird. Diese Oefen bestehen aus langen flachen Tonnengewölben, die mit einem 100 Fuſs hohen Schornstein zur Etablirung eines kräftigen Luftzugs in Verbindung stehen. Solche Gewölbe haben eine Länge von 80 bis 120 Fuſs bei einer Breite von 12 Fuſs, und ist die Höhe des Gewölbes im Lichten 36 bis 40 Zoll. Wird der Destillationsrückstand in dem dem Kamine entgegengesetzten Ende eingegeben und entzündet, so verbrennt aller Kohlenstoff und mit ihm der Schwefel zu schwefliger Säure, welch' letztere von der Thonerde, dem Eisen und Kalk zum gröſsten Theil gebunden zurückgehalten wird. Nachdem die erste Portion verbrannt ist, wird sie durch Harken nach dem Kamine zu fortgeschoben und eine neue in den vorderen Theil des Gewölbes gebracht. Die Verbrennung der zweiten Portion liefert ebenfalls wieder

schweflige Säure, die aber nun die Asche der vorher ausgebrannten Portion überstreicht und von derselben absorbirt wird. Um ein Fortziehen der Asche in diesem Raume bis zu dem Kamin hin möglich zu machen, habe ich in der Länge des Gewölbes alle 4 bis 6 Fufs Oeffnungen anbringen lassen, und lasse ich, um ein besseres Absorbiren der schwefligen Säure hervorzurufen, die ausgebrannte Asche mit Wasser befeuchten. Nachdem die Asche zu dem Kamin gelangt ist, welches gewöhnlich in 14 Tagen stattfindet, wird sie mehrere Wochen feucht der Atmosphäre ausgesetzt, um ein Oxydiren der schwefligen Säure zur Schwefelsäure hervorzurufen. Man bringt nun die feuchte Asche in Auslaugebottiche, worin sie mit siedendem Wasser übergossen und ausgezogen wird. Nachdem das Wasser nach der bekannten Methode mit den löslichen schwefelsauren Salzen der Asche gesättigt ist, bringt man diese Lauge, welche eine stark saure Reaction hat, in hölzerne Bütten, worin sie mit Ammoniakgas (siehe Bereitung des Ammoniaks) gesättigt wird. Es entsteht alsbald ein feinkörnig krystallinischer Niederschlag von Ammoniakalaun, der auf einem Seihtuch mit Wasser gewaschen und durch Krystallisation gereinigt wird. Die Ausbeute an Alaun ist sehr erheblich und gewinnt man auf diese Weise das Doppelsalz frei von Eisen. Die Mutterlauge, die bei der Alaunfabrikation abfällt, wird in Pfannen, welche auf dem Gewölbe des Verbrennungsofens stehen, so weit eingedampft, dafs auch die letzten Reste des Alauns ausgeschieden werden.

Verwendung der kohlenstoffarmen Destillationsrückstände zur Bereitung künstlichen Düngers.

Die meisten zur Photogen- und Paraffinbereitung anzuwendenden bituminösen Fossilien haben als Aschenbestandtheile nicht unerhebliche Mengen phosphorsaurer und schwefelsaurer alkalischer Erden, die der Asche einen nicht

unbedeutenden Düngerwerth geben. Der Posidonienschiefer, der eine grofse Menge thierischer Ueberreste einschliefst, ist reich an phosphorsaurer Kalkerde. Die Asche des Torfs ist nicht minder reich an diesem phosphorsauren Salz, nur die Braunkohlenasche zeigt einen geringeren Gehalt an dieser Substanz. Die Asche aller dieser Fossilien ohne Ausnahme zeigt nur geringe Spuren Alkalien, und müssen dieselben der Asche, wenn sie als Dünger benutzt werden soll, zugesetzt werden. Da die schwefelsauren Alkalien in so grofser Menge bei diesem Fabrikationszweig abfallen und im Allgemeinen einen geringen Werth haben, so können sie füglich als Zusatz zu der Asche, behufs Düngerfabrikation, verwandt werden. Um die Asche, resp. die phosphorsauren Erden auflöslicher und der Assimilation zugänglicher zu machen, lasse ich die Aschenhaufen entweder mit dem schwefelsauren Waschwasser der Rohöle, oder mit einer verdünnten Auflösung der sauren schwefelsauren Alkalien, von der Kreosotbereitung herrührend, begiefsen. Die stickstoffhaltige Substanz, das Ammoniak, gebe ich dem Dünger durch einen Zusatz von Kohlenrückständen, durch welche man Ammoniakwasser filtrirt hat und dadurch mit Ammoniak geschwängert sind. Es ist klar, dafs eine qualitative und quantitative Vorprüfung der Asche dieser verschiedenen Fossilien nothwendig wird, um bei der Düngerfabrikation aus denselben ein richtiges Verhältnifs der einzelnen Bestandtheile zu einander zu erzielen. Der schwarze mit Ammoniak gesättigte Kohlenrückstand hat eine besonders günstige Wirkung auf kaltem, nassem Boden, insofern er eines Theils den Boden auflockert und somit den Verwitterungsprocefs und die Verdunstung begünstigt, andern Theils aber auch durch seine schwarze Farbe das Erwärmen des Bodens durch die Sonnenstrahlen vermehrt, und aufserdem die Bildung der stickstoffhaltigen Substanzen durch seinen Ammoniakgehalt befördert.

Die Ergebnisse der Düngung mit diesen Materialien werde ich späterhin mittheilen.

Verwendung der bei der trockenen Destillation auftretenden Gase.

Bei der trockenen Destillation der bituminösen Fossilien treten bedeutende Mengen brennbarer Gase auf, welche, wenn man sie ins Freie ausströmen liefse, nicht allein die Umgegend durch ihren Geruch verpesten würden, sondern auch durch ihren Gehalt an Schwefelwasserstoff und arsenikalischen Verbindungen auf die Gesundheit und das Gedeihen der Pflanzen- und Thierwelt nachtheilig einwirken würden. Wenn nun auch schon diese beiden Ursachen hinreichend sind, ein Wegschaffen dieser Gase zu erheischen, so ist auch in ökonomischer Beziehung der Fabrikant darauf hingewiesen, dieselben als Brennmaterial zu benutzen. Ich habe dieselben in der Art verwandt, dafs ich sie entweder benutzte, um die zu dem Etablissement gehörigen Dampf- oder Theerkessel zu heizen, oder indem ich sie gleich unter den Rost der Retortenfeuerungen leitete, zur Destillation des Rohmaterials. Die Gase werden nicht in Gasometern aufgefangen, sondern direct von der Erzeugungsquelle nach der Verbrauchstelle geführt. Es ist selbstredend, dafs diejenigen Vorsichtsmafsregeln getroffen werden müssen, die ein Entzünden der Gase in den Leitungsröhren verhindern. Ferner ist an jeder Retorte ein dünnes Gasleitungsrohr nebst Brenner angebracht, dafs er den Raum vor der Retorte erleuchtet und gleichzeitig durch die Beschaffenheit der Flamme einen Anhaltspunkt für den Gang der Destillation selbst giebt.

Bonn im Januar 1858.

Ueber Bestimmung des specifischen Gewichts;

von Dr. *Hugo Schiff*,

Privatdocent in Bern.

Die Bestimmung der in der unten folgenden Abhandlung aufgeführten specifischen Gewichte wurde zuerst auf die bekannte Weise mittelst des Pyknometers ausgeführt; ich fand indessen sehr bald, wie wenig förderlich diese Methode bei einer gröfseren Anzahl von Bestimmungen ist, während aufserdem das zur Entfernung der Luftbläschen nöthige Auskochen, so wie das Gewicht des zum gröfsten Theil mit der Substanz gefüllten Fläschchens zu kleinen Ungenauigkeiten Veranlassung gab. Ich sah mich daher nach einem anderen Weg zur Ermittelung des specifischen Gewichts um, und ich glaube in der folgenden eine Methode gefunden zu haben, welche in Betreff der Schnelligkeit der Ausführung und der Genauigkeit der Resultate unseren Zwecken vollkommen Genüge leistet. Die ganze Vorrichtung besteht in einem nicht sehr weiten Reagenzröhrchen von gleichmäfsigem Caliber, welches mit einer Cubikcentimetertheilung versehen wurde, einen Kork als Stativ erhielt und zur Verhütung der Verdunstung mit einem kleinen Kork verschlossen ward. Bei dem Gebrauche wurde eine unbestimmte Quantität einer die Substanz nicht angreifenden Flüssigkeit [Alkohol, Steinöl, Benzin*)] mittelst einer in einen langen Faden ausgezogenen

*) Das jetzt überall käufliche Benzin verdient hier besonders hervorgehoben zu werden, da hierdurch das Steinöl und Terpentinöl, deren Anwendung manches Unangenehme hat, ganz entbehrlich wird. Beiläufig gesagt, fand ich in dem hier käuflichen Benzin etwas Holzgeist, Methylacetat, Toluol, Xylol und die homologen Kohlenwasserstoffe, aber sonderbarer Weise — keine Spur von Benzin. Das erste sauerstofffreie Destillat hatte gegen 130° Siedepunkt.

Glasröhre eingefüllt, nach vorsichtiger Herausnahme des Trichterrohres der Standpunkt der Flüssigkeit genau abgelesen und sodann der ganze Apparat gewogen. Hierauf wird die Substanz, deren spec. Gewicht bestimmt werden soll, in Form eines groben Pulvers durch einen vermittelst eines Korks auf die Mitte der Oeffnung des Röhrchens aufgesetzten Trichter eingefüllt, der nunmehrige Flüssigkeitsstand abgelesen und wiederum gewogen. Die beiden Ablesungen und Wägungen geben uns die Data zur Bestimmung des spec. Gewichts. Aus der Differenz der beiden Wägungen erhalten wir die Menge der angewandten Substanz in Grammen (wenn wir nämlich, wie diefs gewöhnlich stattfindet, Grammengewicht anwenden; im anderen Falle hätte Reduction einzutreten), während sich uns aus der Differenz der beiden Ablesungen der von obiger Menge Substanz erfüllte Raum in Cubikcentimetern ergiebt, und wir brauchen nur letztere Zahl in erstere zu dividiren, um das spec. Gewicht unserer Substanz für die Versuchstemperatur zu finden. Bei Anwendung der oben genannten Flüssigkeiten adhäriren meist gar keine Luftblasen; sollten deren jedoch vorhanden sein, so lassen sie sich durch mehrmaliges leichtes Anklopfen bald entfernen; hängen dieselben hartnäckiger an, so bediene ich mich eines mit Quecksilber und Sublimatlösung eingeriebenen Eisendrahtes zu deren Entfernung.

Es ist schon a priori einleuchtend, dafs diese Methode einer grofsen Genauigkeit fähig ist. Wenn wir ein Röhrchen von solchem Lumen anwenden, dafs ein Cubikcentimeter die Länge von 20 Millimeter einnimmt, so können wir bei einiger Uebung noch recht wohl 0,1 MM. mit blofsem Auge ablesen. Da aber 0,1 MM. bei unserem Röhrchen einen Raum von 0,005 Cubikcentimetern entspricht, so ergiebt sich, dafs der durch die Ablesung verursachte Fehler höchstens 0,005 CC., entsprechend 0,005 Grm. bei der Wägungs-

methode, beträgt, und es ist mir nur selten vorgekommen, dafs die Differenz bei verschiedenen Bestimmungen mit dem Pyknometer nicht wenigstens eben so viel betragen hätte. Bezeichnen wir den Durchmesser unserer Röhre mit 2 R, die von einem Cubikcentimeter eingenommene Länge mit L, so giebt uns die Formel $R^2 \pi \times L = 1000$, das ist:

$$2\,R = 2\sqrt{\frac{1000}{L \, . \, \pi}}$$

das Lumen unserer Röhre an, und wir berechnen auf diese Weise für die vorerwähnte Länge eines Cubikcentimeters von 20 MM. einen Röhrendurchmesser von etwa 7,8 MM., eine Weite, die zur Einfüllung der grobgepulverten Substanz mehr als hinreichend ist.

Wenn nun aber, wie ich unten mit einer Reihe von Parallelversuchen zeigen werde, die nach dieser Methode bestimmten spec. Gewichte den Pyknometerbestimmungen an Genauigkeit durchaus nicht nachstehen, so gewährt sie andererseits mehrere wesentliche Vortheile. Man ist unabhängig von dem spec. Gewichte der anzuwendenden Flüssigkeiten und den diesen spec. Gewichten anhaftenden Fehlern; man hat nicht nöthig, die von der Flüssigkeit absorbirte atmosphärische Luft zu entfernen; vor Allem aber ist die Schnelligkeit der Ausführung zu erwähnen, welche bei hinreichender Länge der Röhre erlaubt, mehrere Versuche hinter einander in sehr kurzer Zeit auszuführen. Die eine meiner Röhren hält 8 CC., und ich führe gewöhnlich zwei Bestimmungen in einer Viertelstunde aus. Das Gewicht des Apparats mit etwa 4 Grm. Substanz gefüllt beträgt ungefähr 20 Grm.; eine kleinere Röhre für Substanzen, von denen nur geringere Quantitäten zu Gebote stehen, wiegt gefüllt etwa 8 bis 9 Grm.

Ich lasse hier nun eine Anzahl von Bestimmungen folgen, welche zeigen sollen, welcher Grad der Genauigkeit auf diesem Wege zu erzielen ist.

1) Metallisches Kupfer. Temp. 12°.

Vor der Einfüllung des Kupfers :

	Gewicht	16,493 Grm.	Ablesung	4,950 CC.
nach d. Einfüllung :	Gewicht	21,033 „	Ablesung	5,460 „
		4,540 Grm.	erfüllen	0,510 CC.

$$\text{Spec. Gewicht} = \frac{4,540}{0,510} = 8,902.$$

Das Mittel mehrerer Versuche beträgt 8,906, während sich als Mittel einiger Pyknometerbestimmungen 8,882 ergiebt. Die in der Literatur sich vorfindenden Angaben schwanken zwischen 8,914 und 8,952.

2) Fein vertheiltes Eisen, durch Reduction mittelst Wasserstoff erhalten. Temp. 10°.

Als Mittel dreier Volumeterbestimmungen wurde 8,007 erhalten. — Drei Pyknometerbestimmungen ergaben 7,998 als Mittelzahl.

3) Granulirtes Zink. Temp. 12°.

Mittel zweier Volumeterbestimmungen 6,966

Mittel zweier Pyknometerbestimmungen 6,975.

Literaturangaben zwischen 6,861 und 7,1908.

Nach dem Schmelzen erstarrtes käufliches Zink 6,861 (Brisson).

4) Quecksilber : 13,603 bei 12°.

Diefs beträgt auf 0° reducirt 13,598.

Von neueren Angaben finden sich :

13,595 bei 0° (Kopp), 13,596 bei 0° (Regnault).

5) Chromalaun : 1,845 bei 12°.

Nach Kopp's Angabe 1,848 für mittlere Temperatur.

Flüssige Substanzen konnten als Controle für die Genauigkeit der Theilung benutzt werden. Der vorher leer gewogene Apparat wurde mit einer unbestimmten Menge der betreffenden Flüssigkeit gefüllt, das Volum abgelesen und wieder gewogen. Beispielsweise führe ich an, dafs für

Chloroform das spec. Gewicht 1,512 bei 12° gefunden wurde, während sich die Angaben 1,491 bei 17° (Regnault), 1,500 bei 15°,5 (Gregory) und 1,5252 bei 0° (Pierre) vorfinden.

Weitere Controlebestimmungen werden sich später noch von selbst ergeben und ich halte mich daher nicht länger dabei auf.

Ich kann nicht umhin, diese so schnell als bequem ausführbare Bestimmungsmethode in der hier beschriebenen einfachen Form angelegentlichst zu empfehlen, bemerke indessen zu gleicher Zeit, dafs dieselbe einer noch weit gröfseren Genauigkeit fähig ist, dabei aber freilich an Einfachheit verliert. Man kann eine Röhre von noch etwas geringerem Durchmesser, als oben angegeben worden, in Anwendung bringen, dieselbe mit einer Theilung von etwa 0,8 MM. Abstand der einzelnen Theilstriche versehen, den relativen Werth der einzelnen Grade nach Art und Weise der Eudiometercalibrirungen bestimmen, diesen Werth aus dem Quecksilbergewicht auf Cubikcentimeter reduciren und mittelst eines Fernrohrs oder einer spiegelnden Glasfläche nach der von W. Weber für Barometerablesung angegebenen Methode ablesen. Bei Eudiometern mit Graden von obiger Gröfse, welche ich hier gebrauche, gelingt es mir nach der letzteren Ablesungsmethode noch 0,1 Grad, wenn auch mit einiger Anstrengung abzulesen.

Letztere Methode würde erlauben, unter Anwendung von verhältnifsmäfsig wenig Substanz, eine vielleicht bis auf die dritte Decimale genaue Bestimmung des spec. Gewichts auszuführen, welcher Grad der Genauigkeit für die meisten der gewöhnlich vorkommenden Fälle und zur Anbringung einzelner Correctionen doch vollkommen hinreicht.

Da die Ausleerung des mit Flüssigkeit durchtränkten Pulvers mittelst Aufklopfen meist nur schwierig und unvoll-

ständig geschehen kann, so thut man am besten, durch gelindes Anklopfen an die mit der Oeffnung nach unten gehaltene Röhre etwas Flüssigkeit am verschlossenen Ende anzusammeln und dann der Luft durch einen mittelst eines Drahtes gebohrten Kanal Zutritt zur angesammelten Flüssigkeit zu verschaffen. Die Entleerung geht dann sehr leicht von Statten, während die über der Substanz angesammelte Flüssigkeit zugleich die anhängenden Theilchen mit hinunter schwemmt.

Ueber die specifischen Volume einiger Reihen anorganischer Verbindungen;

von *Demselben.*

Aehnlich den Reihen von Verbindungen mit analogen chemischen und physikalischen Eigenschaften, die sich uns in der organischen Chemie darbieten, kennen wir auch in der anorganischen Chemie Reihen von Verbindungen, welche zwar bei weitem nicht mit denen der organischen Chemie zu vergleichen sind, deren Glieder aber in chemischer und physikalischer Hinsicht ebenfalls viele Analogieen zeigen. Wenige dieser Reihen haben eine gröfsere Anzahl von Gliedern, viele haben deren nur sehr wenige. Unter den ersteren sind beispielsweise aufzuführen: Die Reihe der rhomboëdrisch krystallisirenden Carbonate CM_2O_3, die Reihe der in Octaëdern des regulären Systems krystallisirenden Doppelchloride von der allgemeinen Formel $AlkCl + MCl_2$, worin Alk durch Ka oder Am (NH_4) und M durch Sn, Pt, Pd oder Ir vertreten werden kann. Vor Allem wichtig jedoch wegen

der darunter befindlichen Salze, welche technische Verwendung finden, und besonders theoretisch interessant wegen der mannigfaltigen Combinationen und Substitutionen, welche bei ihnen statthaben, sind die Reihen der Sulfate, von welchen uns folgende drei bekannt sind.

1) Die Reihe der Vitriole von der allgemeinen Formel $SM_2O_4 + 7\ H_2O$, worin M vertretbar ist durch Mg, Zn, Ni, Co, Fe und Mn. — Die Sulfate der drei ersteren Metalle besitzen rhombische, die der drei letzteren monokline Krystallform.

2) Die Doppelsulfate von Alkalimetallen mit den Metallen der Magnesiumgruppe. Die ziemlich zahlreiche Reihe monoklinisch krystallisirender Salze hat die allgemeine Formel $SAlkMO_4 + 3\ H_2O$. — Alk wird hier wiederum durch Ka oder Am und M durch die Metalle der Magnesiumgruppe Mg, Zn, Ni, Co, Mn, Fe, Cu, Cd und wahrscheinlich auch Cr ersetzt werden.

3) Die Reihe der Alaune. Reguläre Octaëder von der Zusammensetzung $SAlk_{1/2}m_{11/2}O_4 + 6\ H_2O$. — Hier kann Alk durch sämmtliche vier Alkalimetalle Ka, Na, Li und Am ersetzt werden, während m durch al = 9,2, cr = 18,0, fe = 18,66 und mn = 18,4 substituirt wird.

In der folgenden Uebersicht der bis jetzt bekannten Glieder dieser drei Reihen wie auch bei den weiter unten aufzuführenden Sulfaten von complicirterer Zusammensetzung habe ich die Formeln der Salze stets auf die der Schwefelsäure $SH_2O_4 + nH_2O$ bezogen. Die Formeln der Salze werden hierdurch sehr vereinfacht und stehen unter einander in engster Beziehung. Um nur zwei Beispiele anzuführen, wolle man die Formeln des Salzes Nr. 33 :

$$SAm_{2/5}Ka_{3/5}Zn_{2/5}Mg_{3/5}O_4 + 3\ H_2O$$

mit der Formel der dualistischen Theorie :

$$[2(AmO,SO_3 + ZnO,SO_3 + 6HO) + 3(KaO,SO_3 + MgO,SO_3 + 6HO)]$$

oder die Formel für den Alaun Nr. 46 :

$$SKa_{1/6}Am_{1/3}cr_{1/2}alO_4 + 6\,H_2O$$

mit der Betrachtungsweise desselben Salzes als :

$$[(KaO, SO_3 + Cr_2O_3, 3\,SO_3 + 24\,HO) + 2\,(AmO, SO_3 + Al_2O_3, 3\,SO_3 + 24\,HO)]$$

vergleichen. Während die eine Betrachtungsweise durch eine möglichst kurze Formel anschaulich zu machen sucht, dafs die zwei basischen Wasserstoffäquivalente der Schwefelsäure hier durch vier Metalle in den angegebenen relativen Verhältnissen vertreten seien, giebt uns die andere meilenlange Formeln, welche ein ganzes Gewebe — über ein Dutzend — unbeweisbarer Hypothesen umfassen.

I. Reihe der Vitriole	II. Doppelsalzreihe der Magnesiumgruppe	III. Reihe der Alaune
$SMg_2O_4 + 7\,H_2O$	$SAmMgO_4 + 3\,H_2O$	$SAm_{1/2}al_{1\frac{1}{2}}O_4 + 6\,H_2O$
$SZn_2O_4 + 7\,H_2O$	$SKaMgO_4 + 3\,H_2O$	$SKa_{1/2}al_{1\frac{1}{2}}O_4 + 6\,H_2O$
$SNi_2O_4 + 7\,H_2O$	$SAmZnO_4 + 3\,H_2O$	$SNa_{1/2}al_{1\frac{1}{2}}O_4 + 6\,H_2O$
$SCo_2O_4 + 7\,H_2O$	$SKaZnO_4 + 3\,H_2O$	$SLi_{1/2}al_{1\frac{1}{2}}O_4 + 6\,H_2O$
$SFe_2O_4 + 7\,H_2O$	$SAmNiO_4 + 3\,H_2O$	$SAm_{1/2}cr_{1\frac{1}{2}}O_4 + 6\,H_2O$
$SMn_2O_4 + 7\,H_2O$	$SKaNiO_4 + 3\,H_2O$	$SKa_{1/2}cr_{1\frac{1}{2}}O_4 + 6\,H_2O$
	$SAmCoO_4 + 3\,H_2O$	$SNa_{1/2}cr_{1\frac{1}{2}}O_4 + 6\,H_2O$
	$SKaCoO_4 + 3\,H_2O$	$SAm_{1/2}fe_{1\frac{1}{2}}O_4 + 6\,H_2O$
	$SAmFeO_4 + 3\,H_2O$	$SKa_{1/2}fe_{1\frac{1}{2}}O_4 + 6\,H_2O$
	$SKaFeO_4 + 3\,H_2O$	$SAm_{1/2}mn_{1\frac{1}{2}}O_4 + 6\,H_2O$
	$SAmMnO_4 + 3\,H_2O$	$SKa_{1/2}mn_{1\frac{1}{2}}O_4 + 6\,H_2O$
	$SKaMnO_4 + 3\,H_2O$	———
	$SAmCdO_4 + 3\,H_2O$	$Sal_2O_4 + 6\,H_2O$
	$SKaCdO_4 + 3\,H_2O$	$Scr_2O_4 + 6\,H_2O$?
	$SAmCuO_4 + 3\,H_2O$	
	$SKaCuO_4 + 3\,H_2O$	
	$SKaCrO_4 + 3\,H_2O$.	

Der Reihe der Alaune habe ich, durch einen Strich gesondert, noch das neutrale Aluminiumsulfat (Al_2O_3, $3\,SO_3 + 18\,HO$ der dualistischen Theorie) und das entsprechende

neutrale Chromsulfat beigefügt, welche Salze in Hinsicht auf Krystallform, Wassergehalt und spec. Volum der Alaunreihe beizuzählen sind. Zwar berechnet sich aus der Schrötter'schen Analyse des letzteren, von mir mit einem Fragezeichen aufgeführten Salzes, nur 5 H_2O; bei der Uebereinstimmung mit den übrigen Gliedern ist indessen zu vermuthen, dafs das Salz bereits 1 H_2O an der Luft verloren hatte. In die Reihe der Alaune gehören ferner noch eine Anzahl von Doppelsulfaten obiger allgemeinen Formel, in welchen die Stelle des Alkalimetalles durch ein Metall der Magnesiumgruppe (hierher gehören einige natürlich vorkommende Salze) oder durch organische Ammoniakbasen (Aethylamin, Methylamin, Trimethylamin) eingenommen wird. Eine weit gröfsere Anzahl ähnlicher Verbindungen finden sich noch in der oben erwähnten Reihe der Doppelchloride. In die Doppelsulfate der Magnesiumgruppe sind organische Ammoniakbasen meines Wissens noch nicht eingeführt worden; ich zweifle indessen nicht, dafs sich auch solche Verbindungen darstellen lassen werden.

Hermann Kopp hat bereits vor längerer Zeit (diese Annalen XXXVI, 1) die Regelmäfsigkeiten zwischen Krystallform, Zusammensetzung und spec. Gewicht zum Gegenstande einer Abhandlung gemacht. Er hat unter anderen auch von einigen Gliedern der vorstehenden drei Reihen das spec. Gewicht bestimmt und die durch Division desselben in das Aequivalentgewicht berechneten spec. Volume verglichen. Bei diesen Vergleichungen ergab sich für die einzelnen Glieder jeglicher Reihe nahezu gleich grofse relative Raumerfüllung. Eine fast vollständige Uebereinstimmung war zu erwarten, im Falle die spec. Gewichte unter vergleichbaren Verhältnissen, nach Kopp's Vermuthung beim Schmelzpunkte der Verbindungen, bestimmt werden könnten. Da indessen solche unter vergleichbaren Verhältnissen ausgeführte Be-

stimmungen nicht zu erzielen waren, so verliefs Kopp seine Studien über die spec. Volume *fester* Körper, um sich den tropfbarflüssigen chemischen Verbindungen zuzuwenden, bei welch' letzteren die beim Siedepunkte bestimmten spec. Volume eine Vergleichung zulassen. Ich brauche nicht daran zu erinnern, was Kopp in den letzten Jahren auf diesem Gebiete geleistet hat.

Wenn wir nun auch bei einer grofsen Anzahl fester anorganischer Substanzen sowohl aus dem eben angeführten Grunde als auch wegen krystallographischer Verschiedenheiten auf eine vollständige Uebereinstimmung der spec. Volume analog zusammengesetzter Verbindungen von ähnlicher Krystallform verzichten müssen, so ist es doch interessant, solche Bestimmungen für einzelne gröfsere Reihen durchzuführen, und bei den mehrerwähnten drei Reihen von Schwefelsäuresalzen hatte ich noch ganz besonders im Auge, die von Vohl, Rammelsberg u. A. dargestellten gedoppelten Doppelsalze, so wie die Doppelsalze aus der Reihe der Vitriole, in welche einzelne Sulfate (Kupfer, Cadmium u. s. w.) unter Veränderung ihres Wassergehalts und ihrer Krystallform eingehen.

Vohl und Rammelsberg haben Verbindungen von den allgemeinen Formeln :

$$SM\mathfrak{M}O_4 + 7\ H_2O,\quad SAlk\left\{\begin{matrix}M\\ \mathfrak{M}\end{matrix}\right\}O_4 + 3\ H_2O \text{ und}$$

$$SAlk_{1/2}\left\{\begin{matrix}M\\ \mathfrak{M}\end{matrix}\right\}_{1^1/_2}O_4 + 6\ H_2O$$

dargestellt. Ich habe nun gefunden, dafs sich auch Salze darstellen lassen, welche zwei Alkalimetalle neben einem oder zwei der übrigen Metalle enthalten, so dafs also sehr complexe Verbindungen der Glieder dieser drei Reihen hervorgebracht werden können. Bei Versuchen mit solchen Verbindungen ist es gewifs sehr zeitraubend und langweilig, von jeder ein-

zelnen Krystallisation eine vollständige Analyse zu machen. Dieser Uebelstand kann aber durch Anwendung der indirecten Bestimmungsmethode beseitigt werden. Von den einzelnen Bestandtheilen der in Frage stehenden Salze ist die Schwefelsäure am leichtesten zu bestimmen, aber diese einzige Bestimmung reicht auch hin, um uns bei derartigen Salzen mit drei Metallen vollständigen Aufschlufs über die Zusammensetzung zu geben, wie diefs aus dem Folgenden zu ersehen ist.

Gesetzt, wir hätten von einem unserer Salze eine Menge = S Grm. zur Untersuchung genommen und daraus einen Barytniederschlag, B Grm. SO_4 entsprechend, erhalten, so können wir hieraus zuvörderst die Menge des im Salze vorhandenen Krystallwassers berechnen, da sich die Menge der Schwefelsäure zur Menge des Krystallwassers verhält, wie $SO_4 = 96$ zu $nH_2O = 18$ n. In unseren drei Reihen von Sulfaten haben wir die folgenden Verhältnisse der Schwefelsäure (SO_4) zum Wasser (H_2O) :

Bei den Vitriolen : $SO_4 : 7\ H_2O = 96 : 126 = 16 : 21.$
Bei den Doppelsulfaten
d. Magnesiumgruppe : $SO_4 : 3\ H_2O = 96 : 54 = 16 : 9.$
Bei den Alaunen : $SO_4 : 6\ H_2O = 96 : 108 = 8 : 9.$

Wir haben also für B Grm. gefundene Schwefelsäure :

Bei den Vitriolen : $\frac{21\ B}{16} = 1{,}3125$ B Wasser,

bei den Doppelsalzen
der Magnesiumgruppe : $\frac{9\ B}{16} = 0{,}5625$ B Wasser und

bei den Alaunen : $\frac{9\ B}{8} = 1{,}1250$ B Wasser

in Rechnung zu bringen.

Bringen wir bei den Salzen der Vitriolreihe die so gefundene Wassermenge von der zur Analyse genommenen Quantität in Abzug, so können wir dann auf dem gewöhn-

lichen Wege indirecter Analyse aus der Menge der Schwefelsäure die Mengen der beiden mit ihr verbundenen Metalle finden. Ich mufs indessen in Betreff dieser und der ferner zu besprechenden Fälle bemerken, dafs diese Methode bei den Alaunen nur für die Verbindungen des Aluminiums mit den anderen Metallen und bei den anderen Salzen nur für die Verbindungen des Magnesiums und Cadmiums unter einander und mit den übrigen Metallen anwendbar ist, da die so wenig von einander abweichenden Aequivalentgewichte der übrigen Metalle eine Anwendung der indirecten Bestimmungsmethode auf andere Combinationen nicht zulassen. Diefs ist auch der Grund, wefshalb ich mich nur an die zuerst genannten Combinationen gehalten habe.

Haben wir nun ein Salz vor uns, welches drei Metalle enthält, welches also nach der allgemeinen Formel :

$$S^{Alk_x \; M_y}_{\mathfrak{Alk}_{1-x} \mathfrak{M}_{1-y}} O_4 + 3\ H_2O \text{ oder}$$

$$S^{Alk_x \; m_y}_{\mathfrak{Alk}_{1/2-x} \mathfrak{m}_{1\,1/2-y}} O_4 + 6\ H_2O,$$

worin nun entweder x oder y = 0 werden kann, zusammengesetzt ist, so würde von den in der Menge S vorhandenen B Grm. SO_4 die Hälfte durch die Alkalimetalle, die andere Hälfte durch die übrigen Metalle gesättigt werden. Wäre nun beispielsweise nur ein Alkalimetall vorhanden und 1 Grm. SO_4 gäbe, mit diesem Metall gesättigt, a Grm. Sulfat, so hätten wir in dem einen Fall $\frac{a\,B}{2}$, in dem anderen $\frac{a\,B}{4}$ Grm. Alkalisulfat zu berechnen. Ziehen wir dieses, so wie die gefundene Wassermenge von den angewandten S Grm. ab, so erhalten wir die Menge der anderen Sulfate, das ist bei den Doppelsalzen der Magnesiumgruppe :

$$S_{1/4}{}^{M_y}_{\mathfrak{M}_{1-y}} O_2 = S - \left(\frac{a\,B}{2} + \frac{9\,B}{16}\right) = S - \left(0{,}5625 + \frac{a}{2}\right) B$$

und bei den Alaunen:

$$S_{1/2}\overset{m_y}{\mathfrak{m}}_{1^1/_2-y}O_2 = S - \left(\frac{aB}{4} + \frac{9B}{8}\right) = S - \left(1{,}1250 + \frac{a}{4}\right)B.$$

Die hierin enthaltene Schwefelsäure ist gleich $\frac{B}{2}$ Grm. und wir berechnen nun auf die mehrerwähnte Weise die Mengen der beiden Metalle. Auf ganz ähnliche Weise verfahren wir, wenn zwei Alkalimetalle und nur eines der übrigen Metalle zugegen ist. Haben wir es aber mit Salzen zu thun, welche zwei Alkalimetalle und zwei der anderen Metalle enthalten, so mufs eines der Metalle auf gewöhnliche Weise quantitativ bestimmt und hierdurch die Bestimmung auf einen der früher besprochenen Fälle zurückgeführt werden.

Die spec. Gewichte, die ich nun angeben werde, bilden die Mittel mehrerer sehr nahe übereinstimmender Bestimmungen, welche auf die oben besprochene Weise ausgeführt wurden. Correctionen habe ich an denselben nicht angebracht. Die Correction für Reduction auf gleiche Temperatur, gewöhnlich auf 0° C., macht etwa eine Einheit der zweiten Decimale aus, und wenn auch meine Bestimmungen in sehr häufigen Fällen in der zweiten Decimale übereinstimmten, so war diefs doch wieder in anderen Fällen nicht der Fall, so dafs ich also doch nicht überall die Correction hätte anbringen können. Weit weniger noch konnte ich die Correction für Reduction auf den leeren Raum anbringen, denn diese fällt meist in die dritte Decimale, und es gehörte zu den Seltenheiten, dafs meine Bestimmungen einmal hierin übereinstimmten. Erstere Correction wird indessen durch den Umstand, dafs ich fast sämmtliche Werthe bei einer nur zwischen 10 und 15° schwankenden Temperatur bestimmte, theilweise unnöthig. — Zur Vergleichung füge ich die von früheren Autoren gefundenen spec. Gewichte bei.

Von den Vitriolen benutzte ich zu meinen Bestimmungen die umkrystallisirten käuflichen Salze. Das Nickelsulfat wurde

durch Auflösen metallischen Nickels, das Kobaltsulfat durch Auflösen des basischen Carbonats in Schwefelsäure dargestellt.

Es wurden die folgenden Zahlen erhalten :

1) Magnesiumsulfat : 1,685 (1,751 Mohs; 1,751 Filhol; 1,683 Playfair und Joule).

2) Zinksulfat : 1,953 (2,036 Mohs; 2,036 Filhol; 1,931 Playfair und Joule).

3) Nickelsulfat : 1,931 (2,037 Kopp; Playfair und Joule).

4) Kobaltsulfat : 1,924.

5) Eisensulfat : 1,884 (1,904 Filhol; 1,888 Playfair und Joule).

Bei den gemischten Salzen gebe ich zugleich die Analysen, welche den aufgestellten Formeln zu Grunde liegen.

6) Aus der gemischten Lösung von einem Aequivalent Magnesiumsulfat und mehr als ein Aequivalent Eisenvitriol wurde ein grünlichweifses Salz erhalten, wovon 1,173 Grm. beim Erhitzen 0,565 Grm. = 48,1 pC. Wasser und 1,041 Grm. Baryumsulfat = 0,428 Grm. oder 36,5 pC. SO_4 ergaben. Da nun :

1 Gewichtstheil SMg_2O_4 — 0,800 Gwthl. SO_4 u. 0,200 Mg_2
1 „ SFe_2O_4 — 0,632 „ SO_4 „ 0,368 Fe_2

enthält, so haben wir (siehe diese Annalen CV, 221) :

$$P = 0,428;\ G = 0,608$$
$$x = 0,632;\ y = 0,800,$$

und es berechnet sich aus obiger Menge SO_4 :

0,053 Grm. = 4,5 pC. Magnesium und
0,127 Grm. = 10,8 pC. Eisen.

Die hieraus abgeleitete Formel ist $SMgFeO_4 + 7\ H_2O$, das gefundene spec. Gewicht : 1,733.

7) Aus der gemischten Lösung von 2 Aeq. Bittersalz und 1 Aeq. Kupfervitriol krystallisirte ein hellblaues Salz, wovon

2,775 Grm. 1,312 Grm. = 47,3 pC. Wasser und 2,427 Grm. SBa_2O_4 = 0,999 Grm. oder 36 pC. SO_4 ergaben. Auf ähnliche Weise, wie oben angegeben, berechnet sich hieraus die Formel $SMgCuO_4 + 7\ H_2O$. Spec. Gewicht = 1,813.

8) Die mit einem Ueberschufs von Bittersalz versetzte Mutterlauge des vorigen Salzes lieferte eine Krystallisation von hellerer Farbe.

Analyse ; 2,015 Grm. gaben 1,005 Grm. = 49,9 pC. Wasser und 1,876 Grm. SBa_2O_4 = 0,772 Grm. = 38,3 pC. SO_4.

Formel : $SMg_{7/4}Cu_{1/4}O_4 + 7\ H_2O$. Spec. Gewicht : 1,713.

9) Aus der Lösung gleicher Aequivalente Bittersalz und Zinkvitriol erhaltene Krystalle.

Analyse : 1,532 Grm. gaben 0,723 Grm. = 47,2 pC. Wasser und 1,328 Grm. SBa_2O_4 = 0,547 Grm. = 35,7 pC. SO_4.

Formel : $SMgZnO_4 + 7\ H_2O$. Spec. Gewicht : 1,817.

10) Krystalle aus der mit Bittersalz versetzten Mutterlauge des vorigen Salzes.

Analyse : 1,391 Grm. gaben 0,668 Grm. = 48,1 pC. Wasser und 1,251 Grm. SBa_2O_4 = 0,515 Grm. oder 37,0 pC. SO_4.

Formel : $SMg_{5/4}Zn_{3/4}O_4 + 7\ H_2O$. Spec. Gewicht : 1,770.

11) In einer früheren Abhandlung (diese Annalen CIV, 327) hatte ich unter anderen Cadmiumverbindungen ein Salz $SMgCdO_4 + 3\ H_2O$ beschrieben. Es war diefs ein über Schwefelsäure getrocknetes Salz. Das umkrystallisirte, sehr leicht verwitternde Salz verlor beim Erhitzen 43,1 pC. Wasser, entsprechend der Formel $SMgCdO_4 + 7\ H_2O$. — Spec. Gewicht 1,983.

12) Hellgrüne Krystalle aus der Lösung von 2 Aeq. Nickelvitriol und 1 Aeq. Bittersalz.

Analyse : 2,003 Grm. gaben 0,920 Grm. = 46 pC. Wasser und 1,705 Grm. SBa_2O_4 = 0,702 Grm. oder 35 pC. SO_4.

Formel : $SMg_{1/2}Ni_{3/2}O_4 + 7\ H_2O$. Spec. Gewicht : 1,877.

Es folgt nun eine Zusammenstellung der Formeln, Aequivalentgewichte, spec. Gewichte und spec. Volume der vorhergehenden zwölf Salze :

Formel der Salze	Aequivalent-gewicht	Spec. Gewicht	Spec. Volum
1) $SMg_2O_4 + 7\ H_2O$ . . .	246	1,685	146
2) $SZn_2O_4 + 7\ H_2O$ . . .	287	1,953	146,9
3) $SNi_2O_4 + 7\ H_2O$ . . .	281,2	1,931	145,6
4) $SCo_2O_4 + 7\ H_2O$ . . .	281	1,924	146
5) $SFe_2O_4 + 7\ H_2O$ . . .	278	1,884	147,5
6) $SMgCuO_4 + 7\ H_2O$ . .	265,7	1,813	146,5
7) $SMg_{7/4}Cu_{1/4}O_4 + 7\ H_2O$.	251	1,713	146,5
8) $SMgFeO_4 + 7\ H_2O$ . .	262	1,733	151,1 ?
9) $SMgZnO_4 + 7\ H_2O$ . .	266,5	1,817	146,6
10) $SMg_{5/4}Zn_{3/4}O_4 + 7\ H_2O$.	261	1,770	147,4
11) $SMgCdO_4 + 7\ H_2O$ . .	290	1,983	146,2
12) $SMg_{1/2}Ni_{3/2}O_4 + 7\ H_2O$.	272,4	1,877	145,1

Wie sehen hier vorerst, dafs die fünf einfachen Vitriole fast gleiches spec. Volum besitzen, wenn auch die Krystallform verschieden ist. Eine Reihe von Mineralien, welche bei analoger chemischer Zusammensetzung aber verschiedener Krystallform nahezu gleiches spec. Volum besitzen, wurde übrigens schon vor längerer Zeit von Gerhardt (Journ. de pharm. XI, 381) gegeben. Wir werden aber im Gegentheil unten sehen, dafs isomorphe Substanzen verschiedenes spec. Volum zeigen können.

Die Anzahl der zusammengesetzten Vitriole würde sich mit Leichtigkeit noch vermehren lassen; wir sehen aber schon an den gegebenen sieben Salzen, dafs ihr spec. Volum mit dem der einfachen Salze fast übereinstimmt. Diefs findet auch bei denjenigen Verbindungen statt, welche Salze enthalten, die für sich ein anderes spec. Volum haben. So hat der Kupfervitriol in Verbindung mit dem Magnesiumsalz die relative Raumerfüllung 146,5 angenommen, während dem unverbundenen Salz $SCu_2O_4 + 5\ H_2O$ bei einem spec. Ge-

wicht von 2,259 (2,274 Kopp) eine relative Raumerfüllung von 110,4 zukömmt.

Die Uebereinstimmung der verschiedenen Werthe dieser Reihe ist derart, dafs man in dem spec. Volum einen Anhaltspunkt hat, um aus der Zusammensetzung auf das spec. Gewicht und umgekehrt zu schliefsen. Es dürfte hier das spec. Gewicht ebenso als Controle für die Analyse benutzt werden können, wie bei den flüchtigen organischen Verbindungen das spec. Gewicht des Dampfes. Für den bei niederer Temperatur krystallisirenden Manganvitriol $SMn_2O_4 + 7H_2O$ würden wir aus der Zusammensetzung auf das spec. Gewicht 1,89 schliefsen. — Der gereinigte Kobaltvitriol von Bieber im Hanauischen besitzt nach Winkelblech einen nahezu 4 pC. betragenden Magnesiagehalt, was der Formel $SMg_{1/2}Co_{3/2}O_4 + 7\,H_2O$ entspricht, und woraus sich für diese Verbindung das spec. Gewicht 1,86 bestimmen würde.

Wir gehen nun zur Reihe der Doppelsulfate der Magnesiumgruppe über. Dieselben wurden meist durch Vermischen der Lösungen äquivalenter Mengen der constituirenden Salze dargestellt. Das Ammoniumkupfersulfat stellte ich nach Vogel durch Vermischen concentrirter Lösungen von Kupfervitriol und Salmiak dar, die Bereitung des Kaliumkupfersulfats glückte mir auf ähnliche Weise mit Chlorkalium.

Die beiden hierbei als Nebenproduct gewonnenen isomorphen Salze $KaCl + CuCl + H_2O$ und $AmCl + CuCl + H_2O$ werden wir weiter unten besprechen.

Zur Darstellung der Kobaltsalze diente mir ein Präparat von Kobaltphosphamat. Durch Kochen mit Schwefelsäure zerfällt dasselbe gerade auf in Ammoniumkobaltsulfat und Phosphorsäure :

$$\left.\begin{matrix}NH_2PO\\Co\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\,H_2O = \left.\begin{matrix}SO_2\\AmCo\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}PO\\H_3\end{matrix}\right\}O_3.$$

Aus der etwas verdünnten Lösung wurde das Salz durch Weingeist gefällt, während die Phosphorsäure in demselben gelöst bleibt. Da ich dieses Salz später auf Kaliumkobaltsulfat verarbeitete, so mufste ich bei der geringen mir zu Gebote stehenden Menge jedem durch Umkrystallisiren herbeizuführenden Substanzverlust vorbeugen, und ich halte daher die spec. Gewichte dieser beiden Salze für weniger genau als die der übrigen Salze. Ich bemerkte bei dieser Gelegenheit, dafs die beiden Salze im wasserfreien Zustande ausgezeichnete dunkelviolette Farbe besitzen. Bei längerem Erhitzen des wasserfreien Ammoniumkobaltsulfats entweicht Ammoniumsulfat und das Salz färbt sich in dem Mafse heller als jenes entweicht; zuletzt bleibt rosenfarbenes Kobaltsulfat.

Im Nachfolgenden finden sich die spec. Gewichte von fünfzehn der bis jetzt bekannten siebzehn Salze dieser Gruppe :

13) Ammoniummagnesiumsulfat : 1,680 (1,721 Thomson; 1,717 Playfair und Joule).

14) Kaliummagnesiumsulfat : 1,995 (2,053 Playfair und Joule).

15) Ammoniumzinksulfat : 1,910.

16) Kaliumzinksulfat : 2,153 (2,153 Kopp; 2,240 Playfair und Joule).

17) Ammoniumnickelsulfat : 1,915 Kopp.

18) Kaliumnickelsulfat : 2,123 Kopp.

19) Ammoniumkobaltsulfat : 1,873.

20) Kaliumkobaltsulfat : 2,154.

21) Ammoniumeisensulfat : 1,813.

22) Kaliumeisensulfat : 2,189.

23) Ammoniumcadmiumsulfat : 2,073.

24) Kaliumcadmiumsulfat : 2,438.

25) Ammoniumkupfersulfat : 1,931 (1,757 Kopp; 1,894 Playfair und Joule).

26) Kaliumkupfersulfat : 2,137 (2,137 Kopp; 2,164 Playfair und Joule).

27) Ammoniummangansulfat : 1,930 Thomson.

Auch von den Salzen dieser Reihe stellte ich einige combinirte Salze dar und lasse dieselben nebst kurzer Angabe der analytischen Belege hier folgen :

28) Aus der gemischten Lösung gleicher Aequivalente von Ammonium- und Kaliumkupfersulfat wurden hellblaue Krystalle erhalten, welche 45,7 pC. SO_4 ergaben. Nach den früher angegebenen Verhältnissen finden wir hieraus 25,7 pC. Wasser, folglich 74,3 pC. ungewässertes Salz. Aus der Hälfte der Schwefelsäure berechnen sich 38 pC. Kupfersulfat. Zieht man Wasser und Kupfersulfat von 100 ab, so bleibt 36,3 pC. Kaliumammoniumsulfat, welches die andere Hälfte der Schwefelsäure enthält und woraus Kalium und Ammonium berechnet wird.

Hieraus erschliefst sich die Formel: $SK_{1/2}Am_{1/2}CuO_4 + 3 H_2O$.

Da beim Erhitzen des Salzes das Krystallwasser und das Ammoniumsulfat entweicht, so konnte dieser Umstand als Controle benutzt werden. Es wurde 41,6 pC. Glühverlust gefunden, während sich derselbe aus der Formel auf 41,4 pC. berechnet. Das spec. Gewicht wurde zu 2,035 gefunden.

Die Lösung gleicher Aequivalente Ammoniumeisen- und Ammoniummagnesiumsulfat ergab zwei Krystallisationen.

29) Die erste fast ungefärbte gab 51,9 pC. SO_4 und verlor beim Erhitzen 63,5 pC.

Formel : $SAmFe_{1/2}Mg_{1/2}O_4 + 3 H_2O$. Spec. Gew. : 1,779.

30) Die zweite hellgrün gefärbte Krystallisation gab 49,7 pC. SO_4 und nach längerem Rothglühen 78,4 pC. Glühverlust.

Formel : $SAmFe_{3/4}Mg_{1/4}O_4 + 3 H_2O$. Spec. Gew. : 1,804.

Die folgenden Salze enthalten vier basische Bestandtheile. Die Lösung äquivalenter Mengen von Ammoniummagnesium-

und Kaliumkupfersulfat gab zwei Krystallisationen von hellblauer Farbe.

31) Die erste Krystallisation ergab 48,1 pC. SO_4 und 43,5 pC. Glühverlust. Da wir aus der Schwefelsäure die Menge des Wassers berechnen können, so bleibt der Rest des beim Erhitzen stattfindenden Verlustes für das Ammoniumsulfat. Hieraus berechnen wir das Ammonium und haben hiermit dem früher erwähnten Postulat genügt, einen der vier basischen Bestandtheile zu bestimmen und die Berechnung auf einen der vorigen Fälle überzuführen. So berechnen wir die Formel : $SAm_{1/2}Ka_{1/2}Mg_{1/2}Cu_{1/2}O_4 + 3\,H_2O$. Für diese Verbindung wurde das spec. Gewicht 1,951 gefunden.

32) Auf ähnliche Weise wurde aus 50,2 pC. SO_4 und 51,9 pC. Glühverlust für die zweite Krystallisation die Formel $SAm_{2/3}Ka_{1/3}Mg_{2/3}Cu_{1/3}O_4 + 3\,H_2O$ gefunden. Spec. Gew. : 1,910.

Durch fractionirte Krystallisation der Lösungen gleicher Aequivalente Ammoniumzink- und Kaliummagnesiumsulfat wurden drei Salze erhalten :

33) Das erste Salz gab 47,8 pC. SO_4 und 40,8 pC. Glühverlust, woraus sich die Formel : $SAm_{2/5}Ka_{3/5}Zn_{2/5}Mg_{3/5}O_4 + 3\,H_2O$ berechnet. Spec. Gewicht : 1,992.

Da diese Formel den von Tobler (diese Annalen XCV, 193) ermittelten Löslichkeitsverhältnissen der beiden constituirenden Salze nicht entspricht, so wurde noch eine Zinkbestimmung vorgenommen, welche 6,3 pC. Zink ergab, während die Formel 6,5 pC. verlangt.

34) Das zweite Salz gab 47,9 pC. SO_4 und 43,4 pC. Glühverlust.

Formel : $SAm_{1/2}Ka_{1/2}Mg_{1/2}Zn_{1/2}O_4 + 3\,H_2O$. Spec. Gew. : 1,908.

35) Das dritte Salz gab 48,6 pC. SO_4 und 37,2 pC. Glühverlust.

Formel : $SAm_{1/3}Ka_{2/3}Mg_{2/3}Zn_{1/3}O_4 + 3\,H_2O$. Spec. Gew. : 1,968.

Es mag hier nun wieder eine Zusammenstellung der Formeln, Aequivalente, spec. Gewichte und spec. Volume dieser Salze folgen :

Formel der Salze	Aequivalent-gewicht	Spec. Gewicht	Spec. Volum
13) $SAmMgO_4 + 3 H_2O$	180	1,680	107,1
14) $SKaMgO_4 + 3 H_2O$	201,2	1,995	100,9
15) $SAmZnO_4 + 3 H_2O$	200,5	1,910	104,9
16) $SKaZnO_4 + 3 H_2O$	221,7	2,153	103
17) $SAmNiO_4 + 3 H_2O$	197,6	1,915	103,2
18) $SKaNiO_4 + 3 H_2O$	218,8	2,123	103,1
19) $SAmCoO_4 + 3 H_2O$	197,5	1,873	105,4
20) $SKaCoO_4 + 3 H_2O$	218,7	2,154	101,6
21) $SAmFeO_4 + 3 H_2O$	196	1,813	108,1
22) $SKaFeO_4 + 3 H_2O$	217,2	2,189	99,2
23) $SAmCdO_4 + 3 H_2O$	223,7	2,073	107,9
24) $SKaCdO_4 + 3 H_2O$	244,9	2,438	100,5
25) $SAmCuO_4 + 3 H_2O$	199,7	1,931	103,4
26) $SKaCuO_4 + 3 H_2O$	220,9	2,137	103,3
27) $SAmMnO_4 + 3 H_2O$	195,6	1,930	101,4
28) $SKa_{1/2}Am_{1/2}CuO_4 + 3 H_2O$ . .	210,3	2,035	103,3
29) $SAmFe_{1/2}Mg_{1/2}O_4 + 3 H_2O$ . .	188	1,779	105,7
30) $SAmFe_{3/4}Mg_{1/4}O_4 + 3 H_2O$ . .	192	1,804	106,4
31) $SAm_{1/2}Ka_{1/2}Mg_{1/2}Cu_{1/2}O_4 + 3 H_2O$	200,5	1,951	102,7
32) $SAm_{2/3}Ka_{1/3}Mg_{2/3}Cu_{1/3}O_4 + 3 H_2O$	193,6	1,910	101,4
33) $SAm_{2/5}Ka_{3/5}Zn_{2/5}Mg_{3/5}O_4 + 3 H_2O$	200,9	1,992	100,9
34) $SAm_{1/2}Ka_{1/2}Zn_{1/2}Mg_{1/2}O_4 + 3 H_2O$	200,9	1,908	105,3
35) $SAm_{1/3}Ka_{2/3}Zn_{1/3}Mg_{2/3}O_4 + 3 H_2O$	200,8	1,968	102,1

Man bemerkt sogleich, dafs die Werthe hier viel weniger übereinstimmen, wie bei den Vitriolen, und die Differenz zwischen dem Minimum 99,2 und dem Maximum 108,1 ist sogar eine nicht unbeträchtliche, aber in diesen Differenzen scheint doch eine gewisse Regelmäfsigkeit stattzuhaben. Nehmen wir den Werth 104 als normal an und vergleichen dann die Nummern 13 und 14, 15 und 16, 19 und 20, 21 und 22, 23 und 24, mit der Normalgröfse, so finden wir, dafs die Abweichung von derselben bei je zwei Salzen fast gleich grofs — aber im entgegengesetzten Sinne — ist.

Wir haben nämlich folgende Differenzen :

Nummern d. Salzpaare	Ammoniumsalz	Kaliumsalz
13 und 14	+ 3,1	— 3,1
15 „ 16	+ 0,9	— 1,0
19 „ 20	+ 1,4	— 2,4
21 „ 22	+ 4,1	— 4,8
23 „ 24	+ 3,9	— 3,5.

Die Differenzen bei den combinirten Salzen ergeben sich dann zum Theil aus den Differenzen der sie constituirenden einfachen Salze, zum Theil vielleicht aus kleinen Differenzen in der Zusammensetzung; jedenfalls sind dieselben aber derart, dafs ein Schlufs aus dem spec. Gewicht auf die Zusammensetzung hier nicht gerechtfertigt werden kann.

Wiederum genügender ist die Uebereinstimmung der spec. Volume bei der dritten Reihe, derjenigen der Alaune. Von den hierher gehörigen Verbindungen kann ich verhältnifsmäfsig nur wenige aufführen.

Was die Darstellung der Salze betrifft, so war der Kalialaun umkrystallisirtes käufliches Salz, den Natron- und Ammoniakalaun erhielt ich aus den gemischten Lösungen der constituirenden Sulfate, der Chromalaun war auf gewöhnlichem Wege dargestellt.

Im Nachfolgenden finden sich die spec. Gewichte von 11 Salzen dieser Gruppe :

36) Kaliumaluminiumalaun : 1,722 (1,724 Kopp; 1,731 Playfair und Joule).

37) Natriumaluminiumalaun : 1,641 (1,6 Ure).

38) Ammoniumaluminiumalaun : 1,621 (1,626 Kopp; 1,625 Playfair und Joule).

39) Kaliumchromalaun : 1,845 (1,848 Kopp; 1,843 Playfair und Joule).

40) Ammoniumchromalaun : 1,736 Schrötter.

41) Ammoniumeisenalaun : 1,712 Kopp (1,715 Playfair und Joule).

42) Aluminiumsulfat : 1,569 Filhol (1,671 Playfair und Joule).

43) Chromsulfat : 1,696 Schrötter.

44) Aus der Lösung gleicher Aequivalente Kalium- und Ammoniumaluminium-Alaun wurden Octaëder erhalten, welche bei mäfsigem Erhitzen 54,1 pC., bei noch stärkerem Erhitzen weitere 25,3 pC. verloren. Der erste Verlust besteht in Ammoniumsulfat und Krystallwasser, der zweite in der Schwefelsäure des Aluminiums. Es berechnet sich daraus die Formel : $SAm_{1/4}Ka_{1/4}al_{1 1/2}O_4 + 6\ H_2O$. Spec. Gew. : 1,669.

45) Aus der Lösung gleicher Aequivalente Kaliumaluminium- und Kaliumchrom-Alaun erhaltene Krystalle (Kubooctaëder) gaben 40,3 pC. SO_4 und 44,6 pC. Verlust bei mäfsigem Erhitzen, woraus sich die Formel : $SKa_{1/2}cr_{1/2}alO_4 + 6\ H_2O$ ergiebt. Spec. Gew. : 1,751.

46) Krystalle aus der Lösung gleicher Aequivalente Ammoniumaluminium- und Kaliumchrom-Alaun gaben 45,8 pC. Wasser, verloren bei mäfsiger Erhitzung weitere 9,7 pC. Ammoniumsulfat und bei starkem Glühen ferner 24,5 pC. an Aluminium und Chrom gebunden gewesener Schwefelsäure. Formel : $SKa_{1/6}Am_{1/3}cr_{1/2}alO_4 + 6\ H_2O$. Spec. Gew. : 1,703.

Es berechnen sich nun für diese Salze folgende spec. Volume :

Formel der Salze	Aequivalent-gewicht	Spec. Gewicht	Spec. Volum
36) $SKa_{1/2}al_{1 1/2}O_4 + 6\ H_2O$ . . .	237,3	1,722	137,8
37) $SNa_{1/2}al_{1 1/2}O_4 + 6\ H_2O$ . . .	229,2	1,641	139,6
38) $SAm_{1/2}al_{1 1/2}O_4 + 6\ H_2O$ . . .	226,7	1,621	139,8
39) $SKa_{1/2}cr_{1 1/2}O_4 + 6\ H_2O$ . . .	250,4	1,845	135,7
40) $SAm_{1/2}cr_{1 1/2}O_4 + 6\ H_2O$ . . .	239,8	1,736	138,1
41) $SAm_{1/2}fe_{1 1/2}O_4 + 6\ H_2O$ . . .	241	1,712	140,7
42) $Sal_2O_4 + 6\ H_2O$	222,3	1,569	141,6
	—	1,671	133,1
43) $Scr_2O_4 + 6\ H_2O$?	239,6	1,696	141,2
„ $+ 5\ H_2O$ (Schrötter)	221,6	—	130,7
44) $SAm_{1/4}Ka_{1/4}al_{1 1/2}O_4 + 6\ H_2O$ . .	232	1,669	139
45) $SKa_{1/2}cr_{1/2}alO_4 + 6\ H_2O$ . . .	241,8	1,751	138,1
46) $SKa_{1/6}Am_{1/3}cr_{1/2}alO_4 + 6\ H_2O$ . .	234,7	1,703	138

Vergleichen wir die Nummern 36 und 38, so wie 39 40, so finden wir, dafs hier die Ammoniumverbindungen wieder höheres spec. Volum haben, als die entsprechenden Kaliumverbindungen; ein Weiteres läfst sich aus diesen zwei Beispielen nicht entnehmen.

Wenn wir nun mit den Salzen unserer drei Reihen von Sulfaten die spec. Volume der entsprechenden gewässerten Schwefelsäuren mit drei, sechs und sieben Aequivalenten Wasser vergleichen und die von Bineau bestimmten spec. Gewichte zu Grunde legen, so erhalten wir :

Formel	Gehalt an SH_2O_4	Aequivalent-gewicht	Spec. Gewicht	Spec. Volum
$SH_2O_4 + 7\ H_2O$.	43,7 pC.	224	1,34	167,1
$SH_2O_4 + 3\ H_2O$ . .	64,5 pC.	152	1,56	97,4
$SH_2O_4 + 6\ H_2O$ . .	47,5 pC.	206	1,38	149,2

Wir finden hier eine ziemliche Annäherung bei der dreifach-gewässerten Schwefelsäure, eine schon gröfsere Differenz bei der sechsfach-gewässerten und eine bedeutende Abweichung bei der siebenfach-gewässerten Säure. Die Annäherung in den beiden letzteren Fällen würde natürlich noch gröfser sein, wenn wir die von Gerhardt vorgeschlagenen halbirten Mischungsgewichte zur Berechnung des Aequivalentgewichts anwendeten, und es ist daher unzulässig, aus diesen Annäherungen, wie diefs Dumas gethan hat, auf die gröfsere Richtigkeit der einen oder anderen Betrachtungsweise der Sulfate zu schliefsen.

Es mögen hier noch einige Angaben über die Sulfate der Alkalien und die entsprechenden isomorphen Chromate folgen, bei welchen die nachverzeichneten spec. Gewichte zu Grunde liegen :

47) Kaliumsulfat : 2,653 (2,681 Karsten; 2,662 Kopp; 2,625 Filhol; 2,656 Playfair und Joule).

48) Ammoniumsulfat : 1,628 (1,761 Playfair und Joule).

49) Kaliumbisulfat : 2,163 Jacquelain.

50) Ammoniumbisulfat : 1,787.

51) Ammoniumkaliumsulfat : 2,280.

52) Wasserfreies Kaliumbisulfat : 2,277 Jacquelain.

53) Kaliumchromat : 2,691 (2,640 Karsten; 2,6115 Thomson; 2,705 Kopp).

54) Wasserfreies Kaliumbichromat : 2,721 (2,603 Karsten; 2,692 Playfair und Joule).

55) Wasserfreies Ammoniumbichromat : 2,367.

Das Ammoniumbisulfat wurde erhalten, indem von einer Quantität verdünnter Schwefelsäure die Hälfte mit Ammoniak gesättigt und das Ganze nach Zufügung der nicht gesättigten Schwefelsäure zur Trockne verdunstet wurde. Das Salz bildet eine krystallinisch-körnige Masse, welche sehr langsam Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Mitscherlich giebt an, bei obigem Verfahren ein Salz von der Zusammensetzung $SAm_{1½}H_{½}O_4$ ($HO, SO_3 + 3\ AmO, SO_3$) erhalten zu haben. Mein Salz gab indessen 82,9 pC. SO_4, entsprechend der Formel $SAmHO_4$. — Auf analoge Weise erhält man nach Böttger's Angabe das wasserfreie Ammoniumbichromat; hierbei mufs jedoch über Schwefelsäure eingedunstet werden. Schneller läfst sich das Salz erhalten, wenn man mit Ammoniak vollständig gesättigte Chromsäurelösung in der Wärme eindunstet. Während die Lösung bis zur Krystallisation eindampft, entweicht die Hälfte des Ammoniaks und es schiefst dann orangefarbenes Bichromat an. Beim Eindampfen scheiden sich braune Flocken, wahrscheinlich aus zersetztem neutralem Salz herrührend, ab, aber in so geringer Menge, dafs man dieselben nicht abzufiltriren braucht. Ich hätte zur Vervollständigung der vorstehenden Reihe gerne noch Angaben über das neutrale Ammoniumchromat und das von Johnson beschriebene Ammoniumkaliumchromat beigefügt. Da indessen die Darstellung dieser Salze, durch Verdunsten der

Lösungen an der Luft, sehr verzögert wird, so mufs ich mich damit begnügen, die betreffenden Data bei späterer Gelegenheit nachfolgen zu lassen.

Es folgt hier nun die Zusammenstellung der auf jene Reihe von Salzen bezüglichen Werthe :

Formeln der Salze	Aequivalentgewicht	Spec. Gewicht	Spec. Volum
47) SKa_2O_4	174,4	2,653	65,7
48) SAm_2O_4	132	1,628	81
49) $SKaHO_4$	136,2	2,163	63
50) $SAmHO_4$	115	1,787	64,3
51) $SKaAmO_4$	153,2	2,280	67,1
52) $SKa_2O_4 + SO_3$ . .	254,4	2,277	111,6
53) $\text{Ɇ}rKa_2O_4$ *)	196	2,691	73
54) $\text{Ɇ}rKa_2O_4 + \text{Ɇ}rO_3$ . .	297,2	2,721	109,2
55) $\text{Ɇ}rAm_2O_4 + \text{Ɇ}rO_3$ . .	254,8	2,367	107,7

*) Entsprechend der Berzelius'schen Schreibweise der Formeln, bezeichne ich mit Ɇr ein Chrom von doppelt so hohem Aequivalentgewicht, als diefs gewöhnlich für das Metall angenommen wird. Das Chrom kömmt in drei verschiedenen, bestimmt ausgesprochenen Functionen in den Verbindungen vor und hat dieses Verhalten mit einigen anderen Metallen, die in diesen drei Zuständen mit ihm isomorph sind und deren Aequivalentgewichte in sehr naher Beziehung stehen, gemein. Wir müssen in Rücksicht auf jene Function unterscheiden :

1) Die in den Säureradicalen (den Superoxyden?) $\text{Ɱ}O_2$ enthaltenen Metalle ($\text{Ɱ} = 2$ M).

2) Die Metalle der Oxydule M_2O (— osum Gerhardt).

3) Die Metalle der Oxyde m_2O (— icum Gerhardt; $m = {}^2/_3 M$).

Diese Verschiedenheiten finden sich schon ganz bestimmt in den Berzelius'schen Formeln angedeutet; sie treten hier nur weniger hervor, weil Berzelius es vorzog, die Formeln zu vervielfachen, statt analoge Verbindungen auf dieselbe Grundform zu beziehen. Es ist das Verdienst des französischen Forschers, die Aufmerksamkeit der Chemiker diesem letzteren Punkte zugewandt zu haben. Berzelius wendet den Ausdruck „Verschiedenheit der Function" nicht an. Es war das eine der damaligen Zeit, in welcher man sich eben erst von alchimistischen Fictionen (Metallverwandlung)

Wir bemerken hier nahezu gleiches spec. Volum bei den Salzen 47, 49, 50 und 51. Von den Salzen 47, 49 und 51 wissen wir, dafs sie in ähnlichen rhombischen Formen krystallisiren, und bei dem Isomorphismus von Kalium und Ammonium dürfen wir gleiche Krystallform für Nr. 50 vermuthen. Dieselbe Form finden wir aber auch bei den Salzen 48 und 53, und zwar stimmen nach Mitscherlich die Winkel der Krystalle mit Nr. 47 fast völlig überein, während sich so bedeutende Differenz im spec. Volum zeigt. Bemerkenswerth ist, dafs hier wiederum das spec. Volum der Ammoniumverbindung gröfser ist, als das der entsprechenden Kaliumverbindung; es ist ferner der Erwähnung werth, dafs das spec. Volum des Kaliumchromats fast genau das arithmetische Mittel von den für das Kalium- und Ammoniumsulfat gefundenen Werthen bildet.

Würden wir entsprechend der binären Betrachtungsweise des normalen Kaliumbisulfats als $KaO, SO_3 + HO, SO_3$ das

---

erholt hatte, nicht entsprechende Anschauung. Die Häupter der Wissenschaft mufsten solche Ausdrücke niederhalten, weil zu befürchten war, dafs die zu jener Zeit blühende Schule der „speculativen Naturphilosophie“ dieselben mifsverstehe oder gar mifsbrauche. Berzelius spricht daher von Metallen, die als Doppelatom in die Verbindungen eingehen, von Oxyden, die mehrere Atome Säure sättigen u. s. w. — Es ist der weiteren Forschung noch vorbehalten, zu ergründen, ob und in wie fern der von Berzelius mit „Allotropie“ bezeichnete Zustand mit der Verschiedenheit der Function in Beziehung steht. Hierher gehören auch die Verbindungen, welche nach Berzelius denselben unzerlegten Körper in der einen oder anderen Modification enthalten sollen. — Vielleicht fällt die Verschiedenheit der Function mit denjenigen Zuständen zusammen, die wir in der organischen Chemie als Isomerie kennen gelernt haben. Jedenfalls spricht dieses Verhalten sehr zu Gunsten der Zusammengesetztheit der unzerlegten Stoffe, da die Summe der Verschiedenheiten, die wir in der Verschiedenheit der Function zusammenfassen, nothwendig mit einer Aenderung der inneren Constitution Hand in Hand gehen müssen.

spec. Volum dieses Salzes aus denjenigen der Componenten zu berechnen suchen, so erhielten wir :

$^1/_2$ Aeq. SKa_2O_4	87,2	2,653	32,8
$^1/_2$ „ SH_2O_4	49,0	1,848	26,5
1 Aeq. Kaliumbisulfat			59,3.

Wir sehen, dafs eine auf diese Betrachtungsweise gegründete Berechnung ein viel zu niedriges Resultat giebt, und die Differenz wird insofern noch gröfser, als bei dem Festwerden der Schwefelsäure, die wir hier für den flüssigen Zustand in Rechnung gebracht haben, eine weitere Raumverminderung stattfindet.

Wir würden dieser Schwierigkeit aus dem Wege gehen können, wenn wir das Volum der Schwefelsäure als ein Gegebenes betrachten und hierin den Wasserstoff ganz oder theilweise durch sein Aequivalent resp. sein Volum an Alkalimetall ersetzen lassen. Das Gleichbleiben der relativen Raumerfüllung würde dann bei isomorphen Salzen analoge Formeln bedingen; sie würde die in der Zusammenstellung theilweise angebrachte Verdoppelung der Formeln rechtfertigen, wenn man es nicht vorzieht, zur möglichsten Vereinfachung derselben, die Formeln der sauren Salze zu halbiren. Es bliebe dann noch übrig, zu erforschen, ob die Schwefelsäure unter vergleichbaren Bedingungen entsprechendes spec. Volum zeigt; es wäre der Grund für die Abnormitäten bei den Salzen 48 und 53 noch zu ermitteln. Die Vergleichung der Schwefelsäure mit den Sulfaten kann wahrscheinlich für die geschmolzenen, vielleicht aber auch erst für die hypothetisch gasförmigen Verbindungen statthaben.

In unserer Zusammenstellung finden wir ferner fast gleiches spec. Volum für die Salze 52, 54 und 55. — Ich habe dieselben hier der gewöhnlichen Annahme entsprechend als Verbindungen des neutralen Salzes mit Säureanhydrid aufgeführt, und mufste demgemäfs, mit Beziehung auf die

Componenten, die Formeln verdoppeln. Für diese Verdoppelung spricht schon der Umstand, dafs die gewöhnliche Formel eine ungerade Anzahl Metalläquivalente enthält. Dafs sich das spec. Volum des Schwefelsäuresalzes aus den angenommenen Componenten nahezu übereinstimmend mit dem gefundenen Werth berechnet, nämlich zu 106,3, kann eben so wenig zu Gunsten dieser Betrachtungsweise sprechen, als es diefs oben bei dem normalen Kaliumbisulfat der Fall war. Hieraus einen Schlufs auf die Constitution des Salzes ziehen wollen, wäre dasselbe, wie wenn man Verbindungen, die aus Phosphorsäure oder schwefliger Säure und Phosphorsuperchlorid entstehen (siehe diese Annalen CII, 112 und 117), geradezu als phosphorsaures oder schwefligsaures Phosphorchlorid betrachten wollte. Ein Chemiker, dem es gelingt, das iDacetylglycol $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ 2\,C_2H_3O \end{matrix}\right\} O_2$ direct durch Zusammenbringen von Essigsäure mit Aldehyd darzustellen, und welcher diese Verbindung hiernach als zweifach-essigsaures Aldehyd anspricht, würde folgerichtig die Triacetylverbindung des Alkohols $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$ als dreifach-essigsaures Essigsäureanhydrid oder als polymeres Essigsäureanhydrid zu betrachten haben.

Vergleichen wir das spec. Volum des normalen Kaliumbisulfats mit dem des wasserfreien Salzes (letzteres nach der gewöhnlichen Formel), so finden wir, dafs das spec. Volum des letzteren nahezu um das spec. Volum von einem halben Aequivalent Wasser niedriger ist, als die Raumerfüllung des normalen Salzes. Es könnte diefs nun zu Gunsten der gewöhnlichen Formel für das wasserfreie Salz sprechen, wenn wir nicht wüfsten, dafs das Wasser stets als $H_2O = 18$ in Verbindungen eintritt und sich daraus abscheidet. Gerade dieser Umstand unterstützt eine Verdoppelung der Formel und führt uns auf eine andere Betrachtungsweise des Salzes.

Im CII. Bande Seite 114 dieser Annalen habe ich in einer Anmerkung der von Williamson beschriebenen Verbindung SO_3HCl Erwähnung gethan. Ich deutete darauf hin, dafs man diese Verbindung als das der Schwefelsäure entsprechende Chlorid $\left.\begin{matrix}SHO_8\\Cl\end{matrix}\right\}$ betrachten könne, und machte auf andere analoge Verbindungen aufmerksam, so z. B. auf die chromsauren Chloride von Peligot, auf die schwefelsauren von H. Rose.

Wie wir die sogenannten chlorkohlensauren und chlorschwefligsauren Aether als $\left.\begin{matrix}CAeO_2\\Cl\end{matrix}\right\}$ und $\left.\begin{matrix}SAeO_2\\Cl\end{matrix}\right\}$, nämlich als Chloride der betreffenden Aethersäure betrachten, so können wir auch das zweifach-schwefelsaure Chlorkalium Rose's als das Chlorid $\left.\begin{matrix}SKaO_8\\Cl\end{matrix}\right\}$ einer den Aethersäuren entsprechenden Säure $\left.\begin{matrix}SKaO_8\\H\end{matrix}\right\}O$ betrachten. Kalium und Aetherradical sind ja als Radicale gleichwerthig und müssen daher auch analoge Verbindungen bilden können. Ob diese Verbindung mit dem gewöhnlichen Kaliumbisulfat identisch ist oder nicht, ist hierfür ganz gleichgültig. Ist nun gegen eine Säure $\left.\begin{matrix}SKaO_8\\H\end{matrix}\right\}O$ theoretisch nichts einzuwenden, so ist es diefs noch weniger gegen das Anhydrid dieser Säure; dieses Anhydrid würde die Formel $\left.\begin{matrix}SKaO_8\\SKaO_8\end{matrix}\right\}O$ besitzen, welche aber identisch ist mit der Formel des wasserfreien Kaliumbisulfats. Gegen Wasser und Kali verhält sich das Salz ganz wie ein Säureanhydrid. Bei längerer Berührung mit Wasser bildet sich Hydrat :

$$\left.\begin{matrix}SKaO_8\\SKaO_8\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = 2\left.\begin{matrix}SKaO_8\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Auf dieselbe Weise wird es durch Kali in das Kaliumsalz, neutrales Kaliumsulfat, verwandelt. Dieselben Betrach-

tungen sind auch auf die Chromsäuresalze anwendbar; bei letzteren kennen wir übrigens keine Verbindung $\left.\begin{matrix} \text{GrKaO}_3 \\ \text{H} \end{matrix}\right\}$O, auch ist das Anhydrid durch Wasser nicht zersetzbar. Das Amid der Kaliumschwefelsäure N$\left\{\begin{matrix} \text{SKaO}_3 \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}\right.$ hätte gleiche Formel mit dem Kaliumsulfamat $\left.\begin{matrix} \text{NH}_2\text{SO}_2 \\ \text{Ka} \end{matrix}\right\}$O. — Ich lege den vorhergehenden Betrachtungen nicht mehr Werth bei, als man einer nicht weiter durch Thatsachen gestützten Theorie beilegen darf. Weitere auf dieselbe gegründete Versuche müssen nun darthun, ob besagte Constitution für diese Verbindungen angenommen werden kann, oder nicht. Jedenfalls verdient es beachtet zu werden, dafs die Differenzen im spec. Volum zwischen Aether und Aethylchlorid, so wie zwischen Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid nahezu gleich sind der Differenz zwischen den Werthen des nach unserer Formel berechneten wasserfreien Kaliumbichromats und des s. g. chromsauren Chlorkaliums.

Wir haben nämlich :

$C_4H_{10}O$	106,8	Kopp	Differenz 34,5.
C_2H_5Cl	72,3	Kopp	
$C_4H_6O_3$	109,2	Kopp	Differenz 35,7.
C_2H_3OCl	73,5	Kopp	
$Gr_2Ka_2O_7$	109,2	Schiff	Differenz 38,5.
$GrKaO_3Cl$	70,7	Playfair u. Joule	

(Spec. Gewicht 2,497 Playfair u. Joule.)

Eine Differenz der einzelnen Werthe mufs schon dadurch bedingt werden, dafs wir tropfbarflüssige Verbindungen mit einer festen vergleichen. Für das s. g. schwefelsaure Chlorkalium läfst sich wohl gleiches spec. Volum vermuthen, wie für die Chromsäureverbindung; in diesem Falle hat die Chlorverbindung ein um 8 Einheiten höheres spec. Volum als das

normale Kaliumbisulfat. Nach Kopp betragen die spec. Volume des Aethyl- und Amylalkohols, der Essigsäure und der Benzoësäure etwa 9,5 Einheiten weniger als die für die Chloride der entsprechenden Radicale gefundenen Werthe.

Als einen weiteren Beleg dafür, dafs isomorphe Verbindungen häufig bedeutend verschiedene spec. Volume haben, und dafs in diesem Falle dann der Ammoniumverbindung ein höherer Werth zukommt, als der entsprechenden Kaliumverbindung, führe ich noch folgende zwei, wie oben angegeben, als Nebenproduct gewonnene Salze an *) :

Formeln der Salze	Aequivalent-gewicht	Spec. Gewicht	Spec. Volum
56) KaCl, CuCl + H_2O	159,9	2,412	66,3
57) AmCl, CuCl + H_2O	138,7	1,789	77,5.

Beide krystallisiren in ähnlichen Formen des quadratischen Systems. — Ferner die Bicarbonate :

58) $CKaHO_8$	100,2	2,158	46,4
59) $CAmHO_8$	79	1,573	50,2.

Für diese beiden Salze wird gewöhnlich monokline Krystallform angenommen; die Krystalle bieten bei kleinerer

---

*) Ich glaube nicht, dafs diese beiden Salze einen Beweis für die Behauptung abgeben, isomorphe Verbindungen können so verschiedene spec. Volume haben. Ich habe das spec. Gewicht der Krystalle von Kupferchlorid-Chlorkalium und von Kupferchlorid-Chlorammonium auch bestimmt, mittelst des Stöpselgläschens und unter Anwendung von rectificirtem leichtem Steinkohlentheeröl. Ich fand folgende spec. Gewichte, bezogen auf Wasser von 18° als Einheit :

	Spec. Gew.	Aeq. Gew.	Spec. Vol.
CuCl, KCl + 2 HO	2,359	159,9	67,8
CuCl, NH_4Cl + 2 HO	1,977	138,7	70,2.

Diese spec. Volume kommen sich ziemlich nahe. Die beiden Salze sind nicht vollkommen isomorph. Ich fand früher für die quadratischen Pyramiden an ihnen die Hauptaxen 0,751 und 0,743; Rammelsberg fand sie später noch verschiedener, 0,7531 und 0,7395.

Kp.

Differenz im spec. Volum bedeutend gröfsere Winkelverschiedenheiten dar, als viele der vorhergehenden Salzpaare mit gröfseren Differenzen im spec. Volum. Hierbei ist es aufserdem wahrscheinlich, dafs das spec. Volum von Nr. 59 zu hoch angegeben ist. Durch den Umstand nämlich, dafs das Salz, so wie es unter die Flüssigkeit kömmt, anfängt Kohlensäure in kleinen Bläschen zu entwickeln, wird die Flüssigkeitssäule erhöht und das spec. Gewicht zu niedrig befunden. Obige Angabe ist das Mittel von sechs Bestimmungen, welche zwischen 1,524 und 1,610 schwankten.

Ich bin noch in den Stand gesetzt hier als Nachtrag einen Fall mittheilen zu können, welcher zeigt, wie vorstehende Bestimmungen in Verbindung mit der anfangs mitgetheilten förderlichen und dabei genauen Methode zur Ermittelung des spec. Gewichts, ein practisches Interesse gewinnen können. Zur Darstellung verschiedener Aluminiumsalze hatte ich käuflichen Alaun umkrystallisirt, und wollte, ehe ich denselben verarbeitete, meine Bestimmung des spec. Gewichts nochmals controliren. Ich fand im Mittel einiger Versuche eine viel zu niedrige Zahl, nämlich 1,646, und schlofs daher auf einen Gehalt an Ammoniakalaun, was sich auch beim Schmelzen mit Kali sogleich bestätigte. Ich versuchte nun, aus dem spec. Gewicht den Gehalt an Kalium- und Ammoniumalaun zu ermitteln, und bestimmte demzufolge durch Multiplication des früher für die Alaune gefundenen spec. Volums 139 mit dem spec. Gewicht 1,646 das Aequivalentgewicht des Alauns zu 229. — Ein hierzu passender Ammoniumkalium-Alaun giebt sich in der Formel :

$$SKa_{1/8}Am_{3/8}al_{1 1/2}O_4 + 6\ H_2O,$$

welche bei einem Aequivalentgewicht von 229,4 einen Glühverlust von 84 pC. verlangt. Bei dem zur Controle aus-

geführten Versuche wurde 83,6 pC. Glühverlust erhalten. Wir haben hier also einen Fall der qualitativen Nachweisung von Ammoniak und der quantitativen Bestimmung eines complicirten Salzes, einzig und allein mittelst Bestimmung des spec. Gewichts.

Ich hole hier nach, was ich schon früher hätte bemerken sollen, nämlich dafs man lange keine Weifsglühhitze (Gmelin's Handbuch, 5. Aufl., II, 291) braucht, um die an das Aluminium des Alauns gebundene Schwefelsäure zu entfernen. Anhaltende Rothglühhitze eines gewöhnlichen Weingeistlämpchens ist hierzu völlig ausreichend. Nur hat man zu beachten, dafs sich ein Theil der Schwefelsäure gerne mit dem freigewordenen Kaliumsulfat zu saurem Salz verbindet, und hieraus ist sie dann allerdings schwierig auszutreiben. Gebraucht man die Vorsicht, das Salz einige Male mit Ammoniumcarbonatlösung zu durchtränken, was zugleich das Zerfallen des schwammigen Kuchens bewirkt, so erreicht man seinen Zweck nach einer halben bis $^3/_4$ Stunden ohne weitere Schwierigkeit und geringem Aufwand an Brennmaterial.

Der Zusammenstellung der Salze der Alaunreihe ist also noch :

	Formel des Salzes	Aequivalent-gewicht	Spec. Gewicht	Spec. Volum
60)	$SKa_{1/8}Am_{3/8}al_{1 1/2}O_4 + 6 H_2O$	229,4	1,646	139,3

anzufügen.

Aus vorstehenden Mittheilungen ergeben sich nun schliefslich folgende Punkte :

1) Das spec. Gewicht fester Körper kann mittelst einer wie angegeben eingerichteten Röhre hinlänglich genau bestimmt werden.

2) Die Bestimmung *der Schwefelsäure allein* kann Aufschlufs über die Zusammensetzung verschiedener complexer Sulfate ertheilen.

3) Das spec. Volum für mittlere Temperatur beträgt für die Salze der Vitriolreihe etwa 146.

4) Für die Doppelsulfate der Magnesiumgruppe 100 bis 108. Von dem mittleren Werth 104 weichen die entsprechenden Kalium- und Ammoniumsalze um nahezu gleichviel — aber im entgegengesetzten Sinne — ab.

5) Für die Alaune beträgt das spec. Volum etwa 139.

6) Die Sulfate von Kupfer und Cadmium, welche mit Aenderung der Krystallform und des Wassergehalts in die Salze der Vitriolreihe eingehen, nehmen hierbei auch deren spec. Volum an.

7) Bei den Vitriolen und Alaunen erlaubt das *spec. Gewicht* einen Schlufs auf die *chemische Zusammensetzung* und *umgekehrt.*

8) Die Sulfate von Kalium und Ammonium haben bei mittlerer Temperatur ein spec. Volum von etwa 64,5. — Abnormität des Ammoniumsulfats und Kaliumchromats.

9) Die s. g. wasserfreien Bisulfate und Bichromate von Kalium und Ammonium haben bei Verdoppelung der gewöhnlichen Formel ein spec. Volum von etwa 110. — Sie lassen sich als die Anhydride von den Aethersäuren analogen gepaarten anorganischen Säuren betrachten.

10) Das normale Kaliumbisulfat kann in Rücksicht auf sein spec. Volum nicht als Verbindung von Neutralsulfat mit Säurehydrat betrachtet werden.

11) Isomorphe Kalium- und Ammoniumverbindungen können bei mittlerer Temperatur bei sehr ähnlichen Formen Verschiedenheit des spec. Volums zeigen, und es hat dann sehr oft die Ammoniumverbindung ein höheres spec. Volum, als die entsprechende Kaliumverbindung. Andererseits können Verbindungen, welche bei analoger Zusammensetzung in verschiedenen Systemen krystallisiren, Gleichheit des spec. Volums zeigen.

Ueber den Isomorphismus der Fluorsilicium- und der Fluorzinnsalze und das Atomgewicht des Siliciums;

von *C. Marignac* *).

Nach einer Erörterung, welche verschiedenen Annahmen für das Atomgewicht des Siliciums und die Formeln seiner Verbindungen gemacht worden sind, und dafs die Dampfdichten des Fluorsiliciums und des Chlorsiliciums entschieden für die Formeln $SiFl_2$ und $SiCl_2$ sprechen, theilt Marignac Folgendes mit:

Seit langer Zeit suchte ich, ob sich nicht für die Entscheidung der Frage, welche Formeln den Siliciumverbindungen beizulegen sind, etwas aus der Untersuchung der Krystallformen dieser Verbindungen entnehmen lasse. Bis jetzt scheint sich in dieser Beziehung die Kieselsäure keiner anderen Säure an die Seite zu stellen. Aber ich war glücklicher, als ich meine Untersuchungen auf die Fluorsiliciumverbindungen richtete; ich habe zuletzt eine, wie ich glaube, noch nicht untersuchte Reihe von Doppelsalzen, denen des Zinnfluorids, entdeckt, welche die gröfste Aehnlichkeit mit den Fluorsiliciumsalzen haben und mit diesen unzweifelhaft isomorph sind. Dieser Isomorphismus läfst sich nur erklären, wenn man dem Fluorsilicium die Formel $SiFl_2$ giebt, welche der des Zinnfluorids analog ist. Ich werde später eine vollständige vergleichende Beschreibung dieser zwei Reihen von Salzen veröffentlichen, und beschränke mich hier darauf, kurz die wesentlichsten Resultate anzugeben, aus welchen der Isomorphismus beider Reihen von Doppelsalzen hervorgeht.

---

*) Aus Compt. rend. XLVI, 854.

Die Kalium- und die Ammoniumsalze lassen keine Vergleichung zu, da die Fluorsiliciumsalze wasserfrei sind, während die Fluorzinnsalze 1 Aeq. Wasser enthalten. Uebrigens sind diefs die einzigen mir bisher vorgekommenen Salze, welche sich bezüglich ihrer Zusammensetzung nicht vollständig entsprechen.

Die Natriumsalze sind wasserfrei, in Wasser kaum löslich. Leider liefs sich das Fluorsiliciumnatrium nur in Körnern erhalten, deren Krystallform sich selbst unter dem Mikroscop nicht bestimmen liefs. So kann ich über den Isomorphismus dieses Salzes mit dem Fluorzinnnatrium Nichts entscheiden.

Die Strontiansalze beider Reihen enthalten 2 Aeq. Wasser. Ihre Löslichkeit ist nahezu dieselbe. Sie sind vollständig isomorph und krystallisiren in schiefen rhombischen Prismen.

Mit diesen beiden Salzen ist auch das Fluorzinncalcium isomorph und vermuthlich auch das Fluorsiliciumcalcium, welches ich nur in mikroscopischen Krystallen erhalten konnte. Beide Salze enthalten gleichfalls 2 Aeq. Wasser; sie sind wenig löslich in Wasser.

Die Zinksalze sind äufserst leicht löslich. Sie enthalten beide 6 Aeq. Wasser. Es ist unmöglich, die Krystalle dieser beiden Salze unter einander zu unterscheiden; dieselben bilden hexagonale Prismen, an den Enden mit einem Rhomboëder von 127°16′ begrenzt.

Die Nickelsalze enthalten gleichfalls 6 Aeq. Wasser; auch sie sind sehr leicht löslich. Sie krystallisiren in denselben Formen; der Winkel des Rhomboëders ist an ihnen 127°30′. Für die Zink- und für die Nickelsalze ist übrigens auch der optische Character derselbe; die Krystalle sind optisch einaxig, positiv.

Wahrscheinlich gehören auch die Fluorzinnsalze des Kobalts, des Eisens, des Mangans, des Kupfers und des Cadmiums in dieselbe Gruppe. Berzelius hat in der That auf den Isomorphismus der Fluorsiliciumsalze dieser Metalle unter einander und auf den mit den Zink- und Nickelsalzen aufmerksam gemacht. Nur nahm er in diesen Salzen 7 Aeq. Wasser an; meine Analysen ergeben, dafs nur 6 Aeq. Wasser darin enthalten sind.

Die Silbersalze beider Reihen enthalten 4 Aeq. Wasser. Sie sind beide äufserst löslich, sogar sehr zerfliefslich. Das Fluorzinnsalz krystallisirt in rechtwinkeligen Prismen mit vierflächiger Zuspitzung, wobei die Zuspitzungsflächen auf die Prismakanten aufgesetzt sind. Die Messungen, die ich an diesen Krystallen angestellt habe, lassen sich mit der Annahme quadratischer Krystallform in Uebereinstimmung bringen, wenn man von Abweichungen, die 2 bis 3° betragen, absehen will, was bei der Zerfliefslichkeit der Krystalle gerechtfertigt erscheint. Das Fluorsiliciumsalz habe ich in abgestumpften Quadratoctaëdern erhalten, aber die sehr grofse Zerfliefslichkeit der Krystalle liefs auch nur annähernde Messungen nicht zu. Doch scheinen mir beide Salze nach Allem isomorph zu sein.

Ich werde diese vergleichende Untersuchung fortsetzen, aber ich glaube jetzt schon den Schlufs ziehen zu dürfen, dafs die Fluorsilicium- und die Fluorzinnverbindungen äufserst ähnlich und im Allgemeinen isomorph sind. Diese Thatsache spricht, wie die Dampfdichte der flüchtigen Siliciumverbindungen, dafür, dafs das Fluorsilicium $SiFl_2$ und die Kieselsäure mithin SiO_2 ist.

Hiernach und nach den von Dumas angekündigten Resultaten seiner Analysen des Chlorsiliciums ist das Atomgewicht des Siliciums $Si = 14$.

Eisenoxydulsalz mit caustischem Alkali als Reductionsmittel;

von *C. W. Hempel* aus Dortmund.

Bekanntlich werden Platin- und Quecksilberchlorid durch Eisenvitriol nicht reducirt, eben so wenig die Jodsäure; die Reduction der genannten Verbindungen geht aber augenblicklich vor sich, wenn dem Eisenvitriol noch ein Alkali zugefügt wird.

Platinchlorid wurde mit Eisenvitriol und Natronlauge und hierauf mit Salzsäure versetzt. Es blieb ein schwarzes Pulver zurück, welches nach dem Auswaschen (mit salzsäurehaltigem Wasser) und Trocknen mit Leichtigkeit Alkohol in Essigsäure überführte. Diese Darstellungsweise von Platinmohr dürfte sich durch ihre Einfachheit empfehlen.

Quecksilberchloridlösung, mit Eisenvitriol, Natron und Schwefelsäure behandelt, hinterliefs Quecksilberchlorür, und das Filtrat war frei von Quecksilber. Salpetersaures und schwefelsaures Quecksilberoxyd verhielten sich ebenso, wenn ihnen vorher eine hinreichende Menge von Chlornatrium zugesetzt worden war. Es ist klar, dafs in diesem Verhalten eine gute Bestimmungsmethode des Quecksilbers gegeben ist: das ausgewaschene Quecksilberchlorür wird auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen. In den meisten Fällen möchte dieses Verfahren zur Bestimmung des Quecksilbers vor allen andern den Vorzug verdienen; freies Chlor und Salpetersäure bleiben unberücksichtigt, die Operationen sind einfach und die Analyse selber kann rasch ausgeführt werden. Von den häufiger vorkommenden Metallen ist bei gleichzeitigem Vor-

handensein in der salpeter- und schwefelsauren Lösung nur auf Silber, und in der salpetersalzsauren nur auf Gold Rücksicht zu nehmen. Beide werden aber schon durch die im Verlaufe der Analyse vorkommenden Operationen von dem Quecksilber getrennt: das Silber durch den Zusatz von Chlornatrium, das Gold durch das Eisenoxydulsalz.

Jodsäurelösung wurde mit Eisenvitriol und reinem Natron versetzt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und dann mit Chloroform geschüttelt, welches davon tiefroth gefärbt wurde. Die Jodsäure war also durch das Eisenoxydulhydrat zu Jod reducirt worden, welches sich mit dem überschüssigen Alkali umsetzte in jodsaures Natron und Jodnatrium. Durch Zusatz von Schwefelsäure wurde alsdann sämmtliches Jod in Freiheit gesetzt: $5\,HJ + JO_5 = 6\,J + 5\,HO$. 0,00001 Grm. Jodsäure in 20 CC. Wasser ertheilten, auf angegebene Weise behandelt, dem Chloroform eine starke Färbung. Das Abfiltriren des Niederschlags ist für den Zweck der Nachweisung von Jodsäure nicht erforderlich; es genügt, ihn in verdünnter Schwefelsäure wieder aufzulösen; alsdann ist es aber rathsam, einen sehr grofsen Ueberschufs von Eisenvitriol zu vermeiden.

Neue volumetrische Methode der Bestimmung des Quecksilbers;

von *Demselben*.

Die salpetersalzsaure, salpeter- oder schwefelsaure Lösung des Quecksilbers (die beiden letzteren unter Zusatz von Chlornatrium) wird in ein geräumiges Gefäfs mit eingerie-

benem Glasstöpsel gebracht, ein Ueberschufs von Eisenvitriol und fixem Alkali hinzugefügt, gelinde umgeschüttelt und das Oxyd des Eisens durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure *) wieder aufgelöst. Das gebildete Quecksilberchlorür wird ein wenig absetzen gelassen und die darüber stehende Flüssigkeit abgegossen und filtrirt. Nach völligem Auswaschen des Niederschlags wird das Filter durchstofsen und sein Inhalt mit dem im Gefäfse zurückgebliebenen Quecksilberchlorür vereinigt. Alsdann wird ein bedeutender Ueberschufs von (um Erhitzung zu vermeiden) *verdünnter* Schwefelsäure und übermangansaurem Kali hinzugegeben, das Gefäfs zugestöpselt und zwei Minuten lang heftig geschüttelt. Hierauf wird das unzersetzt gebliebene übermangansaure Kali durch einen Ueberschufs von Oxalsäure weggenommen und dieser Ueberschufs mit Chamäleonlösung austitrirt. Man addirt nun die verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleonlösung, reducirt sie auf Oxalsäurelösung, zieht die angewandten Cubikcentimeter Oxalsäurelösung davon ab und bringt für jedes Aequivalent Oxalsäure zwei Aequivalente Quecksilber in Rechnung.

Belege.

Chamäleontitre : 18,6 CC. = 30 CC. Oxalsäurelösung (6,3 Grm. C_2O_3, 3 HO = $^1/_{10}$ Aeq. in 1000 CC.).

1) 8,080 Grm. reines Quecksilber wurden in Königswasser gelöst, bis auf 400 CC. verdünnt und hiervon 30 CC. = 0,606 Grm. Quecksilber genommen. Es wurden hinzu-

*) Schwefelsäure ist der Salzsäure defshalb vorzuziehen, weil letztere Veranlassung gäbe zur Bildung einer bedeutenderen Menge von Chloralkalimetall, durch dessen Einwirkung auf das Quecksilberchlorür geringe Mengen von diesem auf's Neue in Quecksilberchlorid umgewandelt werden könnten.

gesetzt 35 CC. Chamäleonlösung und 30 CC. Oxalsäurelösung, dann zum Austitriren der überschüssigen Oxalsäure noch gebraucht 2,45 CC.; im Ganzen also 37,45 CC. Chamäleon, welche entsprechen 60,4 CC. Oxalsäure. Zieht man hiervon ab die zugesetzten 30 CC. Oxalsäure, so bleiben 30,4 CC. Oxalsäure = 0,608 Grm. Quecksilber anstatt 0,606 Grm.

2) Es wurden wiederum 30 CC. obiger Quecksilberlösung angewandt. Dazu wurden gebracht 35 CC. Chamäleon und 31 CC. Oxalsäure und nachher noch gebraucht 3 CC. Chamäleon. Die verbrauchten 38 CC. Chamäleonlösung repräsentiren 61,29 CC. Oxalsäurelösung. Nach Abzug der zugesetzten Oxalsäurelösung bleiben somit 30,29 CC. Oxalsäurelösung = 0,6058 Grm. Quecksilber, anstatt 0,606 Grm.

Bei Abwesenheit von freiem Chlor und freier Salzsäure kann die Menge des Quecksilbers auch noch durch Bestimmung der bei der Reduction des Quecksilberchlorids zu Chlorür in Freiheit gesetzten Salzsäure mittelst salpetersauren Silberoxydes gefunden werden.

Nach dem Vorhergehenden ist einleuchtend, dafs in manchen Fällen zur Bestimmung von freier und gebundener Chlorwasserstoffsäure auch das salpetersaure Quecksilberoxydul im Verein mit Chamäleon angewandt werden könnte.

Verhalten von Jod- und Bromkalium gegen die höheren Oxyde des Mangans;

von *Demselben.*

Wenn das Jodkalium schon in neutraler Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur durch übermangansaures Kali zer-

setzt und in saurer, bei sehr starker Verdünnung *), vollständig in Jodsäure übergeführt wird: so wirkt auf eine neutrale Lösung von Bromkalium das übermangansaure Kali, selbst bei Siedehitze, nicht ein. Bei Zusatz von Schwefelsäure wird jedoch der Bromwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch langsam, zersetzt; unter Wasserbildung wird Brom frei. Beim Erhitzen ist diese Zersetzung eine vollständige und nach zwei Minuten langem Sieden enthält die Flüssigkeit kein Brom mehr.

0,002 Grm. Bromkalium wurden mit verdünnter Schwefelsäure und krystallisirtem übermangansaurem Kali in einem Destillationsapparat zum Sieden erhitzt; nur die *ersten* Tropfen des Destillats bläuten einen dünnen, mit Jodkalium versetzten Stärkekleister.

0,00003 Grm. KBr in 30 CC. Wasser, auf dieselbe Weise behandelt, bewirkten noch eine blaue Färbung des Kleisters.

Könnte ein Mittel gefunden werden, die fast nie fehlenden Chlormetalle unschädlich zu machen, so wäre in dem angegebenen Verhalten des Jod- und Bromkaliums eine vortreffliche Methode enthalten nicht nur der Nachweisung von Brommetallen, sondern auch ihrer Bestimmung.

Werden Manganhyperoxyd, Manganoxyd oder Manganoxydul mit überschüssigem Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure (auch Essigsäure) versetzt, so verwandeln sie sich in Oxydulsalz, indem eine entsprechende Menge Jod frei wird. Sogar fein gepulverter Braunstein wird unter solchen Umständen in wenigen Augenblicken aufgelöst. Offenbar läfst sich hierauf ein nicht unzweckmäfsiges Verfahren gründen

*) Bei dieser Gelegenheit möchte ich bemerken, dafs zu jedem der in Mohr's Lehrbuch der Titrirmethode, Abtheil. II, S. 382 angeführten Versuche ein Liter Wasser genommen wurde; zu Versuch 2 aber nur 0,00153 Grm. Jod.

zur Bestimmung der erwähnten Oxyde, insofern die Menge des abgeschiedenen Jods mit Schärfe durch Titriren gemessen werden kann. Beim Braunstein ist dieses Verfahren nur dann anwendbar, wenn er eisenfrei ist; da er aber sehr häufig Eisenoxyd enthält, welches ebenfalls den Jodwasserstoff zersetzt: so ist für die Analyse desselben im Allgemeinen die von mir für Bestimmung des Kalks, des Mangans, der Phosphorsäure u. s. w. angegebene Methode mittelst Oxalsäure und Chamäleon vorzuziehen.

Zur Nachweisung des Jods;

von *Demselben.*

In dem Februarhefte dieser Annalen habe ich ein Verfahren mitgetheilt, um sehr geringe Mengen löslicher Jodmetalle mittelst angesäuerter Eisenchloridlösung und Chloroform (oder Amylum) erkennen zu können. Das Eisenchlorid hat als Oxydationsmittel hier den nicht geringen Vorzug, dafs auch der gröfste Ueberschufs auf freies Jod nicht einwirkt und also stets die ganze Menge des vorhanden gewesenen Jods Theil nehmen kann an der characteristischen Reaction. Hierauf zunächst beruht denn auch — verglichen mit den bis dahin bekannt gewesenen Methoden — die ungemeine Empfindlichkeit des angegebenen Verfahrens, so wie die leichte Handhabung desselben. Seine Anwendbarkeit ist ferner eine allgemeine; sie wird durch gleichzeitiges Vorhandensein von Schwefelwasserstoff nicht beeinträchtigt. Immerhin jedoch wird es dem Ungeübten schwer fallen, sehr kleine Mengen von Jod mit Sicherheit nachzuweisen. Vergleichung

mit einem blinden Gegenversuch leistet hier die besten Dienste, wefshalb eine solche in allen nur einigermafsen zweifelhaften Fällen nicht unterlassen werden sollte.

Das Eisenchlorid läfst sich auch durch Manganoxydulsalz in folgender Weise ersetzen : die zu prüfende Flüssigkeit wird mit einem Tropfen einer Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul vermischt, etwas Ammoniak zugefügt und stark umgeschüttelt. Alsdann wird die Flüssigkeit mit etwas Schwefelsäure angesäuert, das etwa noch vorhandene Manganoxydhydrat durch Zusatz von Oxalsäure weggenommen und mittelst Chloroform oder Stärkekleister auf Jod geprüft.

0,00001 Grm. Jod (als KJ) wurden in 60 CC. Wasser gelöst, in einer ausgezogenen Röhre von 2 Centimeter Durchmesser mit Ammoniak, Schwefelsäure, Oxalsäure und vier Tropfen eines dünnen Stärkekleisters (1 Th. Amylum und 140 Th. kochendes Wasser) versetzt : Nach dem Absetzen war das Amylum rosenroth gefärbt.

Bei weitem schärfere Resultate als durch Eisenchlorid erlangt man aber mittelst *Platinchlorid* und Chloroform. In diesem Falle rührt die Färbung des Chloroforms nicht allein von freiem Jod her, sondern auch und zwar hauptsächlich von mechanisch beigemengtem, fein zertheiltem, durch das Chloroform mit niedergerissenem Platinjodür. (Eine Lösung von etwa 2 Milligrm. KJ, mit Platinchlorid und einigen Grammen Chloroform geschüttelt, färbte das Chloroform dunkelroth und gab nebenbei einen zarten, glänzend schwarzen, sich zusammenballenden Niederschlag.)

Das Platinchlorid eignet sich vorzüglich zur Nachweisung des Jods in Mineralwassern und kann sowohl in neutraler als saurer Lösung angewandt werden. Wegen des Gehaltes der Wasser an organischen Materien ist es aber im Allgemeinen zweckmäfsig, vor dem Zusatz des Platinchlorids die zu prüfende Flüssigkeit mit Chlorwasserstoff anzusäuern.

Noch etwas empfindlicher wird die Reaction bei Anwendung von Palladiumchlorür anstatt Platinchlorid. Die Färbung des Chloroforms ist alsdann einzig und allein bedingt durch beigemengtes Palladiumjodür, welches sich durch einiges Rütteln leicht an die Oberfläche des Chloroforms bringen läfst, so dafs eine farblose und eine gefärbte Schicht unterschieden werden kann.

Versuche.

1) 0,000001 Grm. Jod (als Jodkalium angewandt) in 200 CC. Wasser wurden mit etwas Salzsäure und so viel *Platinchloridlösung* versetzt, dafs die Flüssigkeit einen leichten Stich in's Gelbliche hatte, und dann mit 40 Tropfen Chloroform geschüttelt : dieses wurde bräunlich-rosenroth gefärbt.

2) 0,0000002 Grm. Jod in 5 CC. Wasser auf dieselbe Weise behandelt, färbten 2 Tropfen Chloroform lila-rosenroth.

3) 0,000001 Grm. Jod in 200 CC. Wasser mit Salzsäure, *Palladiumchlorür* und Chloroform versetzt, färbten dieses rehbraun.

4) 0,0000002 Grm. Jod in 5 CC. Wasser mit Salzsäure, *Palladiumchlorür* und Chloroform versetzt, färbten dieses grau-rosenroth.

Enthält die zu prüfende Flüssigkeit aber Schwefelwasserstoff, so ist selbstverständlich die Anwendung von Platinchlorid und Palladiumchlorür nicht zulässig. Ich empfehle alsdann die folgende Methode, die nebenbei auch alle andern in Empfindlichkeit der Reaction übertrifft. Vermochten wir mittelst Platinchlorid und Palladiumchlorür noch $^1/_{5000}$ Milligrm. Jod aufzufinden, so erlaubt uns die folgende Methode noch die Nachweisung von weniger als $^1/_{80000}$ Milligramm Jod.

Verfahren.

a. Die zu prüfende Flüssigkeit wird in eine farblose Reagensröhre gebracht und auf je 1 CC. mit 0,02 CC. concentrirter, von Oxyden des Stickstoffs freier Schwefelsäure versetzt.

b. Es wird ihr so viel einer Lösung von übermangansaurem Kali zugefügt, dafs die Flüssigkeitssäule, unmittelbar nach dem Umschütteln, deutlich roth gefärbt ist.

c. Die Flüssigkeit wird auf je 1 CC. mit 0,03 CC. einer kalt gesättigten Oxalsäurelösung vermischt.

d. Die Reagensröhre nebst Inhalt wird 2 Minuten lang in kochendes Wasser gestellt.

e. Die (klare) Flüssigkeit wird durch Einsetzen der Reagensröhre in kaltes Wasser, Schnee oder Eis so vollständig als möglich abgekühlt.

f. Auf je 1 CC. der Flüssigkeit werden hinzugebracht 0,04 CC. eines ganz frisch bereiteten und *völlig klar filtrirten* Stärkekleisters, dargestellt aus 1 Th. Amylum und 50 Th. Wasser durch 5 Minuten langes Erhitzen im Wasserbade (in einem Kölbchen); ferner 0,01 CC. einer frisch bereiteten Jodkaliumlösung aus 1 Th. KJ und 40 Th. Wasser.

g. Die Flüssigkeiten werden unmittelbar nachher durch Umschütteln mit einander vermischt und dann die Reagensröhre unverschlossen auf eine Unterlage von weifsem Papier gestellt, und zwar neben einem mit dem Versuch zu gleicher Zeit, auf gleiche Weise, mit genau denselben Mengen Reagentien, in einer Röhre von *genau denselben Dimensionen*, mit reinem Wasser angestellten Gegenversuch.

Bei Anwesenheit von Jod zeigt der Versuch entweder sogleich eine mehr oder minder starke blaue Färbung, oder aber es tritt, wenn nur höchst geringe Mengen von Jod vorhanden waren, die Färbung in ihm doch früher auf, als im

Gegenversuch. Es ist aber nicht einmal erforderlich, im letzteren Falle den Moment der eintretenden Färbung zu erfassen; denn der Unterschied der Farbenintensität zwischen Versuch und Gegenversuch bleibt noch mindestens eine Stunde lang sichtbar. Waren die angewandten Reagentien rein; wurde genau nach Vorschrift und mit Beobachtung der gröfsten Reinlichkeit gearbeitet: so wird der Gegenversuch vor Ablauf von 2 Minuten keine Färbung erkennen lassen.

Bemerkungen. — Salpetersäurehaltige Flüssigkeiten können gar nicht, eisenhaltige erst nach Entfernung des Eisens auf vorstehende Weise geprüft werden. Zur Beseitigung des Eisens wird die Flüssigkeit mit Schwefelsäure schwach angesäuert, mit übermangansaurem Kali bis zur sichtbaren Färbung versetzt, durch jodfreies Alkali schwach alkalisch gemacht und filtrirt (alsdann nach Vorschrift, bei a angefangen, geprüft). — Der Stärkekleister erleidet äufserst rasch (wohl in Folge beigemengter Spuren eiweifsartiger Körper) eine Veränderung. Schon nach einer starken halben Stunde ist diese so weit vorgeschritten, dafs er für sehr delicate Versuche nahezu unbrauchbar geworden ist. Nach einigen Stunden färbt er eine mit Schwefelsäure versetzte Jodkaliumlösung sogleich blau. Die Erklärung dieser Erscheinung ist einfach: durch die in einem Oxydationsprocesse befindliche organische Substanz wird der mit dem Jod verbundene Wasserstoff befähigt zu sofortiger Verbindung mit dem in der Flüssigkeit vorhandenen Sauerstoff, gleich wie es mit freiem Wasserstoff der Fall ist, wenn man ihn mit feuchtem Sägemehl und Sauerstoff zusammenbringt. Bevor mir diese so erstaunlich schnelle Veränderung des Stärkekleisters bekannt war, erhielt ich im Verlaufe weniger Stunden bei meinen Versuchen die widersprechendsten Resultate. In der ersten Stunde ging Alles nach Wunsch; dann aber kam es nicht nur vor, dafs der Gegenversuch eben so frühzeitig und eben

so stark gefärbt war, als der Versuch : sondern auch, dafs die Färbung im Gegenversuch eher auftrat und auch diejenige des Versuchs an Intensität übertraf. Diefs erklärt sich leicht : damals legte ich noch nicht den gehörigen Werth darauf, dem Versuch und Gegenversuch genau dieselbe Menge Kleister zuzusetzen. So kam es denn zuweilen vor, dafs der Gegenversuch etwas mehr Kleister zugesetzt erhielt, wovon die natürliche Folge war, dafs in ihm auch verhältnifsmäfsig mehr Jod in Freiheit gesetzt wurde. — Die Jodkaliumlösung bleibt mindestens einen Tag lang brauchbar, wenn die Vorsicht beobachtet wird, dasjenige, was davon nach einem Versuche in der Pipette zurückgeblieben ist, nicht durch *Herausblasen* in's Gefäfs zurückzubringen; und wenn ferner die lufthaltige Lösung nicht dem directen Sonnenlicht ausgesetzt wird. — Auch bei der Prüfung auf Jod nach vorstehender Methode mufs das directe Sonnenlicht, wenigstens nach dem Zusatz von Oxalsäure, auf das Sorgfältigste abgehalten werden; denn unter seinem Einflufs wird Jodsäure durch Oxalsäure sehr rasch zersetzt. Bei hinreichender Lichteinwirkung würde, selbst im günstigsten Falle, die Methode nur noch den sechsten Theil ihrer Empfindlichkeit besitzen : denn $JO_5 + 5\ C_2O_3 = J + 10\ CO_2$ und $JO_5 + 5\ HJ = 6\ J + 5\ HO$. Hätte das Sonnenlicht aber unmittelbar nach dem Zusatz von Oxalsäure eingewirkt, so würde das Jod beim nachfolgenden Erhitzen der Flüssigkeit verflüchtigt werden. Eine etwas Jodsäure enthaltende Lösung von Oxalsäure wurde in zwei gleiche Theile getheilt, und die eine Hälfte eine Minute lang dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, dann mit Chloroform geschüttelt : dieses nahm eine rothe Färbung an. Die andere Hälfte wurde 24 Stunden hindurch an einen etwas dunkelen Ort gestellt und dann auch mit Chloroform geschüttelt : es trat eine kaum sichtbare Färbung desselben ein. Nachdem aber die Mischung nur wenige Augenblicke

der Mittagssonne ausgesetzt worden war, wurde die Jodreaction sehr deutlich *).

Versuche **).

1 bis 10. 0,0000025 Grm. Jod ***) in 25 CC. Wasser : sogleich blaue Färbung.

11 „ 20. 0,000002 „ in 20 CC. Wasser : sogleich blaue Färbung.

21 „ 30.	0,0000015	„	„	15	„	„	sogleich blaue Färb.
31 „ 40.	0,000001	„	„	10	„	„	„ „ „ „
41 „ 50.	0,0000005	„	„	5	„	„	„ „ „ „
51 „ 60.†)	0,0000001	„	„	1	„	„	„ „ „ „
61 „ 70.	0,0000001	„	„	10	„	„	sogleich schwach blaue Färbung.
71 „ 80.	0,00000005	„	„	1	„	„	sogleich schwach blaue Färbung.
81 „ 90.	0,00000005	„	„	3	„	„	sogleich sehr schwach blaue Färbung; nach 6 Minuten deutlicher Unterschied zwischen Versuch und Gegenversuch.

91 bis 100. 0,00000003 Grm. Jod in 3 CC. Wasser : nach 10 Minuten deutlicher Unterschied in der Färbung von Versuch und Gegenversuch.

---

*) Auch die Chromsäure wird unter dem Einflufs des directen Sonnenlichts mit Leichtigkeit zu Chromoxyd reducirt, was durch Siedehitze nur langsam bewerkstelligt wird Es unterliegt keinem Zweifel, dafs das directe Sonnenlicht als chemischer Bundesgenosse nicht genug gewürdigt wird, so wie ihm andererseits zu wenig Beachtung auch da zu Theil werden mag, wo es in die Versuche störend eingreift und ihr gänzliches Mifslingen herbeizuführen im Stande ist.

**) Alle Gegenversuche von 1 bis 101 blieben in den ersten zwei Minuten ohne Färbung. Der Gegenversuch von 20 enthielt 0,020 Grm. Bromkalium, so wie derjenige von 60 0,001 Grm. KBr.

***) Als Jodkalium angewandt.

†) Bei allen folgenden Versuchen (ausgenommen 61 bis 70, wo die Röhre von 10 Millimeter Durchmesser war) hatten die angewandten Reagensröhren einen Durchmesser von 7,5 Millimeter.

101. 0,0000001 Grm. Jod in 100 CC. wurden mit 0,02 CC. Schwefelsäure versetzt, mit Chamäleonlösung stark roth gefärbt, bis auf 3 CC. eingedampft und filtrirt. Das Filtrat, nach Vorschrift behandelt *), wurde augenblicklich deutlich blau gefärbt.

102. 0,0000001 Grm. Jod in 200 CC. kalkhaltigen Quellwassers wurden mit 0,08 CC. Schwefelsäure versetzt, durch Chamäleon stark roth gefärbt, bis auf 6 CC. eingedampft, erkalten gelassen und filtrirt. Das Filtrat diente zu zwei Versuchen, in welchen sogleich eine *deutlich* blaue Färbung auftrat. In den beiden Gegenversuchen (für welche auch 200 CC. desselben Quellwassers abgedampft worden waren) zeigte sich die Färbung nach *einer* Minute. — Durch das Verhalten dieser beiden Versuche und Gegenversuche wird mit einiger Wahrscheinlichkeit ein geringer Jodgehalt des angewandten Quellwassers angedeutet; denn wäre das Wasser rein gewesen, so würde weder der Gegenversuch schon nach *einer* Minute gefärbt gewesen sein, noch hätte der Versuch (wie sich aus 81 bis 90 ergiebt) sogleich eine *deutlich* blaue Färbung annehmen können. Die Menge des in 100 CC. Quellwasser enthaltenen Jods konnte aber noch nicht 0,00000005 Grm. betragen, weil in diesem Falle der Gegenversuch *sogleich* eine (sehr schwache) Färbung gezeigt haben würde.

Eingedampfte Wasser können (wegen wahrscheinlicher Anwesenheit geringer Mengen salpetersaurer Salze) bei ihrer Prüfung auf Jod nach vorstehender Methode nur dann ein zuverlässiges Resultat liefern, wenn auch für den Gegenversuch von eben demselben Wasser genommen wird : es wird

*) Ein nochmaliger Zusatz von übermangansaurem Kali darf nicht unterlassen werden; er ist durchaus erforderlich zur Beseitigung von Spuren schwefliger Säure, die eine jede seit einiger Zeit im Gebrauch befindliche Schwefelsäure enthalten wird.

mit etwas schwefelsaurer Eisenoxydlösung versetzt, bis zur Hälfte eingedampft, mit Ammoniak alkalisch gemacht, filtrirt, und dann mit ihm wie mit der zu prüfenden Flüssigkeit verfahren.

Winterthur, den 3. Mai 1858.

Ueber das Jodmethylen;

nach *A. Butlerow* *).

Bei Zusatz von gepulvertem Jod zu krystallisirtem Aethyloxyd-Natron $C_4H_5NaO_2$ tritt alsbald lebhafte Einwirkung ein; die Masse erwärmt sich und wird flüssig. Die Einwirkung scheint beendet, wenn auf 1 Aeq. Aethyloxyd-Natron etwas mehr als 1 Aeq. Jod zugesetzt ist. Bei der Destillation der so entstehenden Masse geht Alkohol und mit ihm eine durch Wasser ausfällbare schwere ölige Substanz über; im Rückstand sind Jodoform, Jodnatrium und ameisensaures Natron enthalten. Die schwere ölartige Substanz betrachtet Butlerow als ein secundäres Zersetzungsproduct, gebildet durch die Einwirkung von Jodoform auf noch vorhandenes Aethyloxyd-Natron. In der That läfst sich diese Substanz in gröfserer Menge erhalten, wenn man 3 Aeq. Aethyloxyd-Natron in mäfsig concentrirter Lösung allmälig zu 1 Aeq. gepulvertem Jodoform setzt; aus dem Product dieser Reaction scheidet sich auf Zusatz von Wasser die ölige Substanz ab, welche mit Wasser rectificirt und mittelst Chlorcalcium getrocknet wird. Sie ist eine gelbliche, das Licht stark bre-

*) Compt. rend. XLVI, 595.

chende Flüssigkeit von 3,342 spec. Gewicht bei + 5°; bei + 2° erstarrt sie zu einer aus breiten glänzenden Blättern bestehenden Krystallmasse. Sie ist *Jodmethylen* $C_2H_2J_2$:

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	4,88	4,56	C_2	4,47
Wasserstoff	0,82	0,85	H_2	0,74
Jod	95,30	95,68	J_2	94,77.

Butlerow hält es für wahrscheinlich, dafs Serullas*) schon früher diese Verbindung bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Jodoform erhalten habe, und dafs mit ihr auch die von Brüning**) bei Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Jodoform erhaltene und als C_2HJ_2O betrachtete Substanz identisch ist.

Bei dem Erhitzen von 1 Aeq. Jodmethylen mit 2 Aeq. essigsaurem Silber und etwas krystallisirbarer Essigsäure trat bei 100° Einwirkung unter Wärmeentwickelung ein. Als das Product mit Aether ausgezogen und der ätherische Auszug destillirt wurde, ging gegen 170° eine farblose ölartige Flüssigkeit über, von gröfserem spec. Gewicht als das des Wassers, aromatischem und dann stechendem Geschmack und sehr starkem Geruch. Diese Flüssigkeit ist *zweifach-essigsaures Methylglycol* $\left.\begin{matrix}C_2H_2\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4$:

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	44,75	C_{10}	45,45
Wasserstoff	6,23	H_8	6,06
Sauerstoff	49,02	O_8	48,48.

Das Methylglycol liefs sich aus dieser Verbindung nicht abscheiden; bei Einwirkung von Barytwasser auf die letztere bildete sich neben essigsaurem auch ameisensaures Salz.

---

*) Ann. chim. phys. [2] XXV, 311 (1824).

**) Diese Annalen CIV, 187.

Bei der Einwirkung von Aethyloxyd-Natron auf Jodoform bildeten sich aufser Jodmethylen auch etwas Ameisensäure und eine flüchtige fette Säure, die Valeriansäure zu sein schien.

Ueber das Siliciumwasserstoffgas;

von *F. Wöhler.*

Ungeachtet vielfältiger Versuche war es bis jetzt nicht gelungen, das Siliciumwasserstoffgas auf rein chemischem Wege hervorzubringen. Zwar hatte es sich gezeigt, dafs es sich bei der Auflösung des siliciumhaltigen Aluminiums *) und des siliciumhaltigen Mangans **) in Salzsäure bildet, aber nur in so kleiner Menge, dafs das Wasserstoffgas, dem es beigemengt ist, nicht selbstentzündlich wird. Der Zufall hat nun auf den Weg geführt, auf dem es so leicht wie Phosphorwasserstoffgas darstellbar ist, so leicht, dafs seine merkwürdigen Eigenschaften in der Vorlesung gezeigt werden können. Es war Herr Martius, Sohn meines berühmten Freundes in München, welcher im hiesigen Laboratorium zuerst die Beobachtung machte, dafs eine Schlacke, die bei der Darstellung von Magnesium nach Deville's Verfahren erhalten war, die Eigenschaft hatte, mit Salzsäure ein selbstentzündliches Gas zu entwickeln. Dieses Gas konnte in diesem Falle nur Siliciumwasserstoffgas sein, entstanden ohne Zweifel aus siliciumhaltigem Magnesium. Die zahlreichen

*) Diese Annalen CIII, 224.

**) Diese Annalen CVI, 56.

Versuche, die wir nun gemeinschaftlich hierüber vornahmen, haben diese Annahme vollkommen bestätigt.

Das Material zur Entwickelung des Gases bereitet man auf folgende Weise : 40 Grm. geschmolzenes Chlormagnesium, 35 Grm. scharf getrocknetes Fluorkieselnatrium und 10 Grm. geschmolzenes Chlornatrium werden in einer heifsen Reibschale fein gerieben, innig gemischt, in ein erwärmtes verschliefsbares Glas geschüttet und dann 20 Grm. Natrium, rasch in möglichst kleine Stücke zerschnitten, hinzugegeben und mit dem Pulver durch Schütteln gemengt. Zugleich hat man einen hessischen Tiegel zum vollen Glühen gebracht, in welchen dann jenes Gemenge auf einmal eingeschüttet wird. Nachdem man ihn bedeckt hat, verstärkt man etwas das Feuer, worauf sich dann die bald eintretende Reaction durch wiederholtes prassendes Geräusch zu erkennen giebt. Sobald es aufgehört hat und auch keine Natriumflamme mehr unter dem Deckel hervorbrennt, nimmt man den Tiegel aus dem Feuer, läfst ihn erkalten und zerschlägt ihn.

Er enthält eine geschmolzene grauschwarze Masse, die mit metallglänzenden, dunkel eisenschwarzen Blättchen und Kügelchen erfüllt ist. Diese Masse dient unmittelbar zur Entwickelung des Siliciumwasserstoffgases. Ich komme unten darauf zurück, und will hier nur noch bemerken, dafs wir auch bei Anwendung anderer Verhältnisse, namentlich mit weniger Natrium, Massen bekamen, die recht gut selbstentzündliches Gas entwickelten. Wir erhielten eine solche selbst, als wir statt des Fluorkieselnatriums ein Gemenge von Kryolith und Wasserglas anwandten, oder statt des Chlormagnesiums geschmolzenes Chlormagnesium-Natrium, bereitet durch Auflösen von Magnesia alba in Salzsäure, Zumischung von $^1/_4$ Kochsalz, Abdampfen, vollkommenes Austrocknen und Schmelzen.

Um das Gas zu entwickeln, schüttet man die Masse,

gröblich zerstofsen, in eine kleine zweihalsige Flasche, deren eine Oeffnung mit einem bis auf den Boden reichenden Eingufsrohr, die andere mit einem weiten und kurzen Ableitungsrohr versehen ist. Man füllt sie ganz mit Wasser an und senkt sie in der Wanne bis unter die Oberfläche des Wassers, so dafs auch das Ableitungsrohr mit Wasser erfüllt ist und nirgends eine Luftblase zurückbleibt. Nachdem man über die Mündung des Ableitungsrohrs eine mit Wasser gefüllte Glocke gestellt hat, giefst man durch das Trichterrohr nach und nach, mit der Vorsicht, dafs keine Luftblasen mit eingegossen werden, concentrirte Salzsäure ein. Das Gas entwickelt sich mit grofser Heftigkeit und unter Bildung eines starken Schaumes, der unvermeidlich bis in die Glocke übergeführt wird, sich aber nach kurzer Zeit so absetzt, dafs man das Gas frei davon in eine andere Glocke überfüllen kann. Diese ganze Operation mufs mit Anwendung von ausgekochtem Wasser vorgenommen werden, denn über lufthaltigem Wasser wird das Gas nebelig und verliert in Kurzem seine Selbstentzündlichkeit.

Es ist nicht schwer, das über Wasser in einer mit einem Hahn versehenen Glocke aufgesammelte Gas in Gefäfse über Quecksilber überzufüllen und zugleich zu trocknen. Man verbindet die Glocke mit einem Chlorcalciumrohr und dieses mit einer möglichst kurzen und engen Leitungsröhre. Im ersten Augenblicke entzündet sich das Gas, jedoch gefahrlos, in den noch lufthaltigen Röhren, dann entflammt es sich an der Mündung und nun führt man diese unter das Quecksilber.

Als Bestätigung und Ergänzung der früheren Beobachtungen über dieses Gas ist Folgendes anzuführen. Jede Blase entzündet sich an der Luft mit heftiger Explosion und weifser Flamme. Die entstehende Kieselsäure bildet dabei, ganz so wie beim Phosphorwasserstoffgas, meist schöne ringförmige Nebel, die dann zu leichten, in der Luft herumfliegenden

Fäden und Flocken zergehen. Häufig sind diese von unverbranntem Silicium bräunlich gefärbt.

Aus einer Röhre in die Luft ausströmend bildet das Gas eine grofse, weifse, hellleuchtende Flamme. Oeffnet man einen mit dem Gas gefüllten schmalen Cylinder an der Luft, so senkt sich die Flamme allmälig hinab und die ganze innere Wand des Cylinders belegt sich mit braunem amorphem Silicium. Läfst man das Gas zu über Wasser abgesperrter Luft treten, so legt sich der bei der Verbrennung entstehende Kieselsäure-Nebel als ein weifses Mehl auf die Oberfläche des Wassers. Das Gas wird schon bei schwacher Glühhitze vollständig zersetzt. Durch ein schwaches glühendes Glasrohr geleitet, belegt es die ganze innere Wand mit einem dunkelbraunen, undurchsichtigen Spiegel von amorphem Silicium; eben so verhält es sich, wenn man seine Flamme gegen eine Porcellanflasche brennen läfst. Dafs es mit Chlorgas lebhaft explodirt, ist schon früher beobachtet. Dagegen läfst es sich ohne Veränderung mit Stickoxyd und Stickoxydulgas vermischen. Eben so wenig scheinen Natronlauge und Ammoniak darauf zu wirken.

Ungeachtet seiner aufserordentlichen Entzündlichkeit enthält dieses auch so dargestellte Gas, wie aus unseren Versuchen hervorgeht, eine bedeutende Menge freien Wasserstoffgases beigemengt, wiewohl in viel kleinerer Menge als das auf electrolytischem Wege dargestellte, wie schon aus der viel gröfseren Heftigkeit und viel intensiveren Lichterscheinung, mit der es verbrennt, geschlossen werden kann. Darum ist es uns auch noch nicht gelungen, Aufschlufs über seine quantitative Zusammensetzung zu erlangen. Wir können vorläufig nur die frühere Beobachtung *) bestätigen, dafs das Volumen des Wasserstoffgases darin eine Verdichtung

*) A. a. O.

erlitten hat. Denn als wir abgemessene Volumina des getrockneten Gases über Quecksilber in gebogenen Röhren so lange vermittelst der grofsen Spirituslampe erhitzten, bis kein braunes Silicium mehr abgeschieden wurde, so hatten sich bei zwei Versuchen 100 Volumtheile des Gases zu 111 und 112 Vol. vergröfsert.

Zu den neu beobachteten Eigenschaften des Gases gehört noch die, dafs es mehrere Metalllösungen fällt. Es sind diefs die Auflösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd, salpetersaurem Silberoxyd und Palladiumchlorür. Auf die Lösungen von essigsaurem Bleioxyd und Platinchlorid ist es ohne Wirkung; andere haben wir nicht versucht. Wir machten diese Versuche auf die Weise, dafs wir das Gas in mit der Metalllösung gefüllten und damit abgesperrten Röhren aufsammelten und damit bewegten.

An der Oberfläche des Kupfersalzes und den damit benetzten Wänden der Röhre bildet sich sogleich eine dunkel kupferfarbene Haut, die in dünnen Lagen braungelb durchscheinend ist. Unter dieser Haut sammeln sich allmälig Gasblasen an, und wenn das Gas vollständig zersetzt ist, so findet man, sonderbarer Weise, das Volumen des zurückbleibenden Wasserstoffgases stets vergröfsert. — Das so gebildete Siliciumkupfer verändert sich rasch bei Luftzutritt und verwandelt sich in citronengelbes kieselsaures Kupferoxydul. Mit verdünnter Salpetersäure übergossen wird es sogleich zersetzt, unter Abscheidung von metallischem Kupfer. Von Salzsäure wird es unter Wasserstoffgasentwickelung und Abscheidung von Siliciumoxyd aufgelöst. In Kalilauge entwickelt es lebhaft Wasserstoffgas, unter Abscheidung von siliciumfreiem Kupfer. Da es selbst mit Ammoniak Wasserstoffgas entwickelt, so scheint es Siliciumoxyd beigemengt zu enthalten, dessen Bildung dann mit der Volumvergröfserung zusammenhängen könnte.

Aus dem Silbersalz wird eine schwarze Substanz gefällt, ohne Zweifel Siliciumsilber, zugleich aber auch graues metallisches Silber reducirt. Eine Volumvergröſserung des Wasserstoffgases wurde hier nicht bemerkt.

Aus dem Palladiumsalz wird schwarzgraues siliciumfreies Palladium reducirt.

Es war nun vor Allem von Interesse, die eigentliche Verbindung näher kennen zu lernen, die bei ihrer Zersetzung mit Salzsäure das Siliciumwasserstoffgas bildet. Wir haben darüber viele Versuche gemacht, viel Natrium und Chlormagnesium verbraucht, ohne bis jetzt mit Sicherheit in's Klare kommen zu können. Die Beobachtungen, die wir darüber gemacht haben, sind folgende :

Wie oben erwähnt erhält man die das Gas bildende Verbindung bei ihrer Darstellung nur in kleinen, in die Schlacke eingeschmolzenen Theilchen oder in sehr kleinen Kügelchen. Wir versuchten, sie zu einer Masse angesammelt und geschmolzen zu erhalten, indem wir die Reductionen, mit Zusatz von Fluſsspath, in einem stark ziehenden Windofen vornahmen und nach erfolgter Reduction das Feuer bis mindestens zur Roheisenschmelzhitze verstärkten. Wir erhielten auf diese Weise wohlgeflossene dunkeleisenschwarze Metallkörner, deren geringe Gewichtsmenge aber entfernt nicht der Quantität des angewandten Materials entsprach. Diese Substanz sieht ganz so wie das Silicium-Aluminium aus, ist spröde und im Bruche sehr krystallinisch. In Salzsäure entwickelt sie lebhaft selbstentzündliches Gas, mit Hinterlassung von krystallisirtem Silicium und dichtem Siliciumoxyd, letzteres daran erkennbar, daſs der Rückstand, mit Ammoniak übergossen, schäumend Wasserstoffgas entwickelt. Die Bildung desselben ist auch Ursache, daſs die Einwirkung der Säure auf ein ganzes Stück Substanz bald aufhört und erst nach dem Zerreiben wieder eintritt. In einer Lösung von Salmiak,

die bekanntlich das Magnesium sehr leicht auflöst, entwickelt diese Substanz, als ganzes Stück angewandt, anfangs lebhaft Wasserstoffgas, was aber nach einiger Zeit ganz aufhört. Wird sie dagegen zu Pulver zerrieben mit Salmiaklösung übergossen, so entwickelt sie mit grofser Heftigkeit selbstentzündliches Gas. Die Lösung, die stark nach Ammoniak riecht, enthält dann viel Magnesiumsalz. Nach völlig beendigter Einwirkung bleibt ein graues Metallpulver, das mit Salzsäure wieder sehr heftig nicht selbstentzündliches Wasserstoffgas entwickelt und zuletzt krystallinisches Silicium mit Siliciumoxyd hinterläfst.

Diese Metallmassen scheinen demnach Gemenge von dreierlei Substanzen zu sein : von freiem Silicium, einem Siliciummagnesium, welches mit Salmiaklösung, besonders aber mit Salzsäure Siliciumwasserstoffgas entwickelt, und von einem Silicium-Magnesium, welches mit Salzsäure freies Wasserstoffgas und Siliciumoxyd bildet.

Letzteres ist auch stets in Menge in dem bei der Bereitung des Siliciumwasserstoffgases sich bildenden Schaum enthalten und ist eben die Ursache des starken Schäumens der Masse.

Bei einer Bereitung der Gas entwickelnden Schlacke, in ungewöhnlich grofsem Mafsstabe ausgeführt, fanden sich, offenbar in Folge der im Reductionsmoment entstandenen höheren Temperatur, eine grofse Anzahl kleiner, schwarzer Metallkugeln in der schwarzen Schlacke, die indessen zusammen kaum 1 Gramm wogen : Gleich der Schlacke entwickelten diese Kugeln sehr lebhaft selbstentzündliches Gas und lösten sich auf, nur Siliciumoxyd hinterlassend, kein Silicium. Da an mehreren freies weifses Magnesium sichtbar war, so wurden 0,594 Grm. so lange mit Salmiaklösung behandelt, als der Rückstand noch Wasserstoffgas entwickelte. Die Einwirkung fand anfangs unter starker Erwärmung und

Ammoniakentwickelung statt. Der in Salmiak unlösliche Rückstand wog 0,1890 Grm., also 31,8 pC. Derselbe bestand aus Aggregaten von bleigrauen, schon mit blofsen Augen erkennbaren regulären Octaëdern, zum Theil mit Würfelflächen. Diese 0,189 Grm. lösten sich in Salzsäure unter heftiger Entwickelung von Gas auf, das sich anfangs nicht entzündete, bald aber selbstentzündlich wurde und heftig explodirte. Es blieb keine Spur Silicium zurück, sondern nur weifses, pulveriges Siliciumoxyd. Nach dem Glühen gab es 0,124 Grm. Kieselsäure = 0,058 oder 30,6 pC. Silicium.

Die aus der Auflösung gefällte phosphorsaure Magnesia wog nach dem Glühen 0,463 Grm. = 0,100 oder 52,9 pC. Magnesium.

An 100 der angewandten Verbindung fehlen demnach 16,7. Nimmt man an, dafs diese vom Silicium ausgemacht werden, das als Siliciumwasserstoffgas wegging, und rechnet sie den gefundenen 30,6 Silicium hinzu, so würde diese krystallisirte Verbindung bestehen aus :

Magnesium	52,9
Silicium	47,1
	100,0.

Diefs entspricht aber genau der Formel Mg^2Si. Würde diese Verbindung mit Salzsäure geradeauf Chlormagnesium und Siliciumwasserstoff geben, so müfste letzteres nach der Formel SiH^2 zusammengesetzt sein und könnte in 1 Volumen $^1/_2$ Vol. Siliciumgas und 2 Vol. Wasserstoffgas enthalten. Aber wie man sah, es entsteht zugleich Siliciumoxyd, dessen Bildung indessen auf einem secundären Vorgang beruhen und mit dem gleichzeitigen Auftreten von freiem Wasserstoffgas in Zusammenhang stehen könnte. Herr Martius hat es übernommen, durch fernere Versuche diese Fragen zur Entscheidung zu bringen.

Ueber die Doppel-Nitrosulfurete des Eisens; nach *L. Roussin* *).

Setzt man tropfenweise und unter stetem Umrühren eine Lösung von Eisenchlorid oder schwefelsaurem Eisenoxyd zu einer Mischung der Lösungen von Schwefelammonium und salpetrigsaurem Kali, und erhitzt dann zum Kochen, so löst sich der zuerst entstandene schwärzliche Niederschlag fast vollständig auf. Filtrirt man die Flüssigkeit, nachdem man sie während einiger Minuten kochen liefs, so scheidet sich bei dem Erkalten das intensiv gefärbten Filtrats eine grofse Menge schwarzer Krystalle ab und die überstehende Flüssigkeit ist dann nur noch schwach gelblich gefärbt; auf dem Filter bleibt eine ziemlich bedeutende Menge Schwefel. — Wendet man ein Eisenoxydulsalz an der Stelle eines Eisenoxydsalzes an, so geht die Reaction in derselben Weise vor sich; nur scheidet sich dann kein Schwefel ab, und wenn noch etwas unzersetztes Schwefelammonium übrig ist, löst sich der zuerst entstandene Niederschlag bei dem Kochen vollständig.

Die in der angegebenen Weise entstehenden schwarzen Krystalle sind, wenn bei langsamer Abkühlung gebildet, bis zu 2 Centimeter lange Nadeln (schiefe rhombische Prismen). Sie sind sehr schwer, lösen sich in etwa dem zweifachen Gewichte siedenden Wassers, sind viel weniger löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, krystallisirbarer Essigsäure, Amylalkohol; sie lösen sich nach allen Verhältnissen in Aether und zerfliefsen mit Aetherdampf in Berührung augenblicklich. Sie färben schon in geringer

*) Im Ausz. aus Ann. chim. phys. [3] LII, 285.

Menge ihre Lösungen sehr intensiv. Sie schmecken zuerst styptisch und dinteartig, dann anhaltend bitter. Sie verändern sich nicht an der Luft und lassen sich, wenn aus alkalisch reagirender Lösung krystallisirt, oder wenn die Luft des Gefäfses schwach ammoniakalisch gemacht wird, lange unverändert aufbewahren; hängt ihnen etwas Säure an, so tritt allmälig Zersetzung unter Entwickelung röthlicher Dämpfe ein. Sie zersetzen sich noch nicht bei 100°, aber zwischen 115 und 140°, wobei zuerst röthliche Dämpfe sich zeigen und ein aus Schwefel, schwefligsaurem (selten schwefelsaurem) und salpetersaurem Ammoniak bestehender Sublimat sich bildet; als primäre Zersetzungsproducte nimmt Roussin Stickoxyd, Sauerstoff, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure an. Bei raschem Erhitzen der Krystalle zersetzen sie sich unter Abbrennen. Der Rückstand enthält stets Schwefel und Eisen.

Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure greifen im concentrirten Zustand die schwarzen Krystalle bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur heftig an; organische Säuren scheinen nicht darauf einzuwirken. Durch Ammoniak wird die schwarze Substanz aus ihrer Lösung gefällt; bei Verflüchtigung des Ammoniaks löst sie sich wieder. Auch durch Aetzkali wird sie aus ihrer Lösung in der Kälte gefällt; nicht aber, oder viel langsamer, durch Aetznatron. Durch Chlor und durch Jod wird die schwarze Substanz zersetzt, unter Entwickelung von Stickoxyd, Bildung von Eisenchlorür oder Eisenjodür und Abscheidung von Schwefel. Auch durch übermangansaures Kali wird die in Lösung befindliche schwarze Substanz zersetzt, unter Abscheidung von Mangansesquioxyd; durch Bleihyperoxyd, unter Bildung von salpetersaurem Bleioxyd und Schwefeleisen; durch Quecksilberoxyd, unter Entwickelung von Stickoxydgas. Schwefelammonium, Schwefelwasserstoff, Ferro- und Ferridcyankalium, Gerbsäure

wirken auf diese Substanz nicht ein und zeigen den Eisengehalt derselben nicht an. Mit mehreren Metallsalzen bringt diese Substanz Niederschläge hervor, unter gleichzeitiger Entwickelung von Stickoxydgas.

Die schwarzen Krystalle ergaben die Zusammensetzung $Fe_3S_5H(NO_2)_2$:

	gefunden im Mittel	berechnet
Eisen	37,0	37,4
Schwefel	35,2	35,6
Stickoxyd	26,4	26,6
Wasserstoff	0,4	0,4
	99,0	100,0.

Roussin bezeichnet sie als *Eisen-Dinitrosulfuret (binitrosulfure de fer)* und glaubt, dafs ihnen wohl die Formel Fe_2S_3, NO_2 + FeS, NO_2 + SH zukomme.

Aetzende fixe Alkalien wirken in concentrirter Lösung auf diese Krystalle in der Kälte nicht ein, wohl aber gegen 100°, wo sich Ammoniak reichlich entwickelt und ein Eisenoxydhydrat Fe_2O_3, HO sich als rothes krystallinisches Pulver abscheidet. Aus dem Filtrat scheiden sich grofse schwarze Krystalle aus, die sehr bitter schmecken, in Wasser und in Alkohol leichtlöslich, in Aether unlöslich sind, und sich gegen 120° zersetzen; Roussin giebt für diese letzteren Krystalle die Formel Fe_2S_3, NO_2, 3 NaS und bezeichnet sie als *geschwefeltes Eisen-Natrium-Nitrosulfuret (nitrosulfure sulfuré de fer et de sodium)*.

Eine Lösung der letzteren Krystalle bleibt auf Zusatz von Aetznatron unverändert, scheidet auf Zusatz von Kali oder Ammoniak krystallinische Verbindungen aus, wird durch Jod, Chlor oder Quecksilberoxyd unter Entwickelung von Stickoxydgas zersetzt, giebt mit mehreren Metallsalzen Niederschläge (theilweise unter Entwickelung von Stickoxydgas), wird durch Schwefelammonium, Gerbsäure, Ferrocyankalium

nicht verändert, durch Ferridcyankalium unter Entwickelung von Stickoxydgas und Bildung von Berlinerblau zersetzt; sie giebt mit Säuren einen röthlichen flockigen Niederschlag, welcher sich leicht zersetzt und der bei dem Auswaschen stets Schwefelwasserstoff abgiebt. Roussin nimmt für diesen röthlichen Niederschlag als wahrscheinliche Formel : Fe_2S_3, NO_2, 4 HS an und bezeichnet ihn als *geschwefeltes Eisen-Nitrosulfuret (nitrosulfure sulfuré de fer)*.

Wird eine Lösung der als geschwefeltes Eisen-Natrium-Nitrosulfuret bezeichneten Krystalle durch Säuren nicht in der Kälte, sondern bei Siedehitze gefällt, so entwickelt sich viel Schwefelwasserstoff und es scheidet sich ein schwerer schwarzer Körper aus, welcher nach Roussin Fe_2S_3, NO_2 ist und von ihm als *Eisen-Nitrosulfuret* bezeichnet wird. Dieser Körper ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, zersetzt sich im trockenen Zustande langsam unter Entwickelung von Stickoxyd und Zurücklassung von Schwefeleisen; frisch bereitet und getrocknet läfst er sich mittelst eines glühenden Körpers entzünden und verglimmt wie Zunder. Er löst sich in ätzenden Alkalien, wobei sich etwas Eisenoxyd ausscheidet. Er löst sich leicht in den Schwefelverbindungen der Alkalimetalle, unter Bildung neuer Verbindungen.

Wird z. B. die Lösung des schwarzen Körpers in Schwefelnatrium bei 100° zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Alkohol oder Aether behandelt, so bleibt das überschüssige Schwefelnatrium ungelöst, und aus der Lösung krystallisirt eine Verbindung, die durch Umkrystallisiren aus der wässerigen Lösung (durch Verdunstenlassen über Schwefelsäure) rein erhalten wird. Die so erhaltene Verbindung Fe_2S_3, NO_2, NaS, HO bildet grofse rothe Prismen (im reflectirten Lichte sehen sie schwarz aus); sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether zu intensiv roth

gefärbten Flüssigkeiten, nicht in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff. Sie zersetzt sich mit Metallsalzen nach doppelter Wahlverwandtschaft, indem das Metall an die Stelle des Natriums tritt; die so entstehenden Niederschläge zersetzen sich zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von Stickoxyd (so der mit salpetersaurem Silberoxyd hervorgebrachte); andere (z. B. die mit Blei-, Zink- oder Kobaltsalzen hervorgebrachten) sind beständiger.

Roussin vergleicht die hier beschriebenen Verbindungen den eisenhaltigen Doppelcyanüren; Schwefel und Stickoxyd spielen nach ihm in den ersteren dieselbe Rolle wie das Cyan in den letzteren. Er vergleicht die von ihm als Nitrosulfurete bezeichneten Verbindungen auch mit den Nitroprussid-Verbindungen, und ist der Ansicht, in den ersteren sei Schwefel an der Stelle von Cyan in den letzteren enthalten. Er hat Versuche darüber angestellt, wie sich die Nitrosulfurete in Nitroprussid-Verbindungen verwandeln lassen, und wie sich die umgekehrte Umwandlung ausführen läfst. Läfst man während einiger Minuten eine Nitrosulfuret-Verbindung mit einem einfachen Cyansalz (Cyankalium oder Cyanquecksilber) digeriren, so verbindet sich aller Schwefel der ersteren Verbindung mit dem Metall des Cyansalzes, und das Cyan des letzteren wandelt die Nitrosulfuret-Verbindung in eine Nitroprussid-Verbindung um. Leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Nitroprussidnatrium bis zur vollständigen Zerstörung des letzteren, erhitzt die Flüssigkeit zum Kochen, filtrirt und dampft das Filtrat zur Trockne ein, so giebt der Rückstand bei Behandlung mit Alkohol oder Aether an diese Lösungsmittel Eisen-Dinitrosulfuret ab. — Theilt man eine frisch bereitete Mischung der Lösungen von salpetrigsaurem Kali und Eisenchlorid in zwei Hälften, versetzt die eine

mit Cyankalium und die andere mit Schwefelammonium, erhitzt beide zum Sieden und filtrirt, so enthält das Filtrat von der ersten Hälfte eine Nitroprussid-Verbindung, das von der zweiten Hälfte aber eine Nitrosulfuret-Verbindung.

Ueber die Bildung der Propionsäure aus Kohlensäure und einer Aethylverbindung;

von *J. A. Wanklyn* *).

In einer Reihe von Versuchen über das Verhalten der vorzugsweise electropositiven Metalle gegen das Zinkäthyl erhielt ich vor einiger Zeit krystallinische Verbindungen des angewendeten Metalls mit Aethyl. Diese Verbindungen, welche ich bald in einer besonderen Abhandlung beschreiben werde, wirken in der energischsten Weise auf die Substanzen ein, welche ein electronegatives Element enthalten.

Das electropositive Vermögen der Natriumverbindung ist der Art, dafs selbst die wasserfreie Kohlensäure dadurch unter Wärmeentwickelung zersetzt wird; es bildet sich hierbei, wie ich alsbald darthun werde, propionsaures Natron.

Ich will hier die Versuche beschreiben, die ich über die Einwirkung der Natriumverbindung auf Kohlensäure angestellt habe.

Natriumäthyl **) wurde erhalten, indem ich Natrium

---

*) Ann. chim. phys. [3] LIII, 42.

**) Das Natriumäthyl läfst sich nicht in entsprechender Weise wie das Zinkäthyl, durch Einwirkung von Natrium auf Jodäthyl, erhalten.

auf Zinkäthyl einwirken liefs; es schied sich hierbei metallisches Zink aus und es bildete sich eine krystallinische Substanz, die Natriumäthyl und Zinkäthyl enthielt. Diese Substanz, die sich in überschüssigem Zinkäthyl rasch auflöst, wurde in einen Ballon gebracht, welcher so vorgerichtet war, dafs ein Gas hindurchgeleitet werden konnte. Als ich die krystallinische Substanz durch Ueberleiten eines Kohlensäurestromes von anhängendem Zinkäthyl zu befreien suchte, trat eine beträchtliche Wärmeentwickelung ein; Zinkäthyl destillirte über, und der Inhalt des Ballons wurde zu einer weifsen amorphen Masse. Letztere brauste mit Wasser auf und bildete eine Lösung, die bei Behandlung mit Schwefelsäure den Geruch nach Propionsäure verbreitete. Diese Wärmeentwickelung und die Bildung einer festen Masse beruhten weder auf der Einwirkung von freiem Sauerstoff noch auf der von Feuchtigkeit, denn bei einem mit demselben Apparate vorgenommenen Versuch, wo Wasserstoff an der Stelle von Kohlensäure zugeleitet wurde, traten jene Erscheinungen nicht ein.

Verschiedene Portionen Natriumäthyl, welche in der angegebenen Weise aus Zinkäthyl dargestellt waren, wurden der Einwirkung der Kohlensäure ausgesetzt.

Bei Einem Versuch wurde die entstehende amorphe Masse in folgender Weise behandelt. Sie wurde mit destillirtem Wasser und verdünnter Schwefelsäure vermischt und die Mischung destillirt; das Destillat wurde zur Beseitigung etwa mechanisch kinzugekommener Verunreinigungen rectificirt. Das Rectificat, welches verdünnte reine Säure enthielt, wurde mit kohlensaurem Baryt erwärmt und das Filtrat im Wasserbade zur Trockene gebracht. Der krystallinische, in Wasser vollständig lösliche Rückstand wurde in einem Luftbad bei etwa 130° getrocknet, bis sein Gewicht

constant blieb. Es wurden nun darin 48,38 pC. Baryum gefunden; der propionsaure Baryt enthält 48,41 pC.

Bei einem anderen Versuche wurde mit der durch Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumäthyl entstandenen amorphen Masse in folgender Weise verfahren. Sie wurde, um die bei Behandlung der noch Zinkäthyl enthaltenden Masse mit Wasser eintretende Temperaturerhöhung zu vermeiden, zuerst mit reinem Aether behandelt; dann wurde Wasser zugesetzt, der Aether durch Erwärmen im Wasserbade ausgetrieben und der Rückstand wie vorher mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Das Destillat wurde mit kohlensaurem Natron übersättigt, die Lösung zur Trockene abgedampft und der Rückstand zur Gewinnung concentrirter Propionsäure mit concentrirter Schwefelsäure destillirt. Diese Destillation wurde mit Vorsicht in einem Luftbad vorgenommen; es zeigte sich weder Verkohlung noch Entwickelung von schwefliger Säure, und das Destillat hatte den Geruch der Propionsäure. Es wurde daraus, unter Anwendung von reinem Silberoxyd, ein Silbersalz dargestellt. Dieses Salz, welches prächtige aber sehr leichte Krystalle bildete, wurde durch langsames Erkaltenlassen seiner Lösung in heifsem Wasser zur Krystallisation gebracht. Die von der Mutterlauge getrennten, im leeren Raume getrockneten Krystalle ergaben die Zusammensetzung $C_6H_5AgO_4$:

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	19,29		19,89
Wasserstoff	2,71		2,76
Sauerstoff	—		17,68
Silber	58,4	59,65	59,67.

Die zwischen der Kohlensäure und dem Natriumäthyl vor sich gehende Einwirkung läfst sich ausdrücken durch die Gleichung :

$$C_2O_4 + NaC_4H_5 = C_2O_2 \cdot \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ Na \end{matrix}\right\} O_2 .$$

Da es wohl keinem Zweifel unterliegt, dafs homologe Verbindungen bei Einwirkung der Kohlensäure entsprechende Resultate geben (das Natriummethyl z. B. essigsaures Natron bildet), so läfst sich die Gleichung auch in folgender Weise allgemein schreiben :

$$C_2O_4 + NaC_nH_{n+1} = C_2O_2 \cdot \left.\begin{matrix}C_nH_{n+1}\\Na\end{matrix}\right\}O_2.$$

Man ersieht sofort, dafs hier eine Synthese bewerkstelligt worden ist, welche den vor mehreren Jahren von Kolbe dargelegten Zersetzungen der Glieder der Reihe der fetten Säuren $C_2O_2 \cdot \left.\begin{matrix}C_nH_{n+1}\\H\end{matrix}\right\}O_2$ entspricht. Und in einer im verflossenen Jahre publicirten Abhandlung*) hat Kolbe eine solche Einwirkung, wie ich sie hier beschrieben habe, vorausgesagt.

Chlorsaures Kali zur Schwefelbestimmung.

Man findet angegeben, dafs man zur Bestimmung des Schwefels in Schwefelmetallen diese mit dem 3fachen Gewicht chlorsauren Kali's und dem 3fachen Gewicht kohlensauren Natrons mischen und zum Glühen erhitzen soll. Um Unglück zu verhüten, ist es Pflicht, darauf aufmerksam zu machen, dafs z. B. Fahlerz, Schwefelantimon u. s. w. schon zu 1 Gramm in obigem Verhältnifs mit jenem Salzgemische erhitzt, äufserst heftige Explosionen veranlassen. Die Anwendung des chlorsauren Kali's statt des Salpeters ist also in diesen Fällen zu verwerfen.

*) Diese Annalen CI, 265.

Ausgegeben den 7. August 1858.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CVII. Bandes zweites Heft.

Ueber die Reduction des Iridiumchlorides ($IrCl_2$) in niedere Chlorstufen;

von Dr. *C. Claus.*

Im Decemberhefte dieser Annalen, Bd. CIV, S. 368, befindet sich eine Arbeit der Herren F. Wöhler und Mucklé über das Verhalten des platinhaltigen Iridiumsalmiaks gegen Cyankaliumlösung. Dieser Gegenstand hat mich um so mehr interessirt, als er eine meinem Gedächtnisse entschwundene Thatsache, welche mir bei meinen Arbeiten mit den Platinrückständen entgegengetreten war, wieder in Erinnerung brachte, und welche als Erweiterung des von den Verfassern Mitgetheilten dienen kann. Ich nehme daher Veranlassung, alles bisher Bekannte über Trennung des Platins vom Iridium, was sich auf Reductionswirkungen zurückführen läfst, hier zusammen zu stellen.

Die meisten Trennungsmethoden des Platins vom Iridium beruhen auf der überaus leichten Reducirbarkeit des Iridiumchlorides zu Sesquichlorür (Ir_2Cl_3), wobei dieses ein leichtlösliches Doppelsalz mit Chlorkalium und Chlorammonium bildet und auf diese Weise von den schwerlöslichen Doppelsalzen des schwer reducirbaren Platinchlorides getrennt werden kann.

Diese Neigung zur Reduction ist so grofs, dafs die geringste reducirende Veranlassung den Reductionsprocefs einleitet, wie z. B. der Einflufs der Wärme, des Lichts, ja sogar der Alkalien, welche, was sehr merkwürdig ist, auf den mit geringerer Kraft gebundenen Antheil des Chlors im Chloride gleichsam wie auf freies Chlor einwirken, und von der einen Seite Chlormetalle, von der anderen ein unterchlorigsaures Salz bilden. Diese leichte Reducirbarkeit steht aber nicht als isolirtes Factum da, sondern noch andere Platinmetalle zeigen dieselbe in einem noch höheren Grade, als das Iridium, namentlich das Palladium, das so ungemein leicht aus der Chloridverbindung in Chlorür übergeht. Auch das Rhodium mufs zu diesen Metallen gezählt werden, obgleich es bei flüchtigem Blicke als mit ganz entgegengesetzten Eigenschaften begabt erscheint, da wir nur *eine*, höchst constante Chlorstufe desselben, nämlich das rothe Rhodiumsesquichlorür kennen. Bei der grofsen Aehnlichkeit, welche das Rhodium in Beziehung seiner Verbindungsverhältnisse mit dem Iridium kund thut, ist es mit grofser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dafs ein dem Iridiumchloride gleich zusammengesetztes Chlorid $RhCl_2$ existirt. Wenn dennoch keinem Chemiker, noch auch mir, nach vielen vergeblichen Bemühungen, es bisher gelungen ist, dieses Chlorid darzustellen, so mufs der Grund dieses Mifslingens in der aufserordentlich leichten Reducirbarkeit des Rhodiumchlorides zu Sesquichlorür gesucht werden. Hinc illae lacrimae! Von diesem Standpunkte aus erscheint uns das scheinbar anomale Verhalten des Rhodiums dem Iridium gegenüber als vollkommen normal. Wenn wir nämlich das Palladium mit dem Platin in dieser Beziehung vergleichen, so finden wir, dafs das Chlorid des ersteren unverhältnifsmäfsig leichter reducirbar ist als das des Platins, ja es ist nicht ganz leicht, die Chloridverbindungen des Palladiums chlorürfrei darzustellen, und diese gehen schon beim Er-

wärmen gänzlich in das Chlorür über. Nehmen wir nun an, dafs das Rhodium hinsichtlich dieses Verhaltens in einem ähnlichen Verhältnifs zum Iridium steht, wie das Palladium zum Platin, so liegt die Folgerung sehr nahe, dafs, da das Iridiumchlorid schon so leicht reducirbar ist, das des Rhodiums es in einem noch höheren Grade sein mufs. Diese Anschauungsweise ist nicht aus der Luft gegriffen, sondern sie läfst sich durch Thatsachen beweisen. Wenn man nämlich das Rhodiumsesquioxydul bei Gegenwart von Kali durch Chlor höher oxydirt, so löst sich das höhere Oxyd mit grüner Farbe in Salzsäure, allein die Lösung reducirt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Chlorentwickelung und geht in das kirschrothe Sesquichlorür über. Dieser Reduction Einhalt zu thun, um das Chlorid oder seine Doppelsalze zu gewinnen und sie genauer zu untersuchen, ist mir bisher nicht gelungen.

Nach dieser allgemeinen Betrachtung gehe ich zu den Einzelnheiten und zwar zuerst zu der von den Verfassern beobachteten Einwirkung des Cyankaliums auf den platinhaltigen Iridiumsalmiak über. Die Trennung des Platinsalmiaks von dem des Iridiums gründet sich auch hier auf die bedeutendere Löslichkeit des reducirten Iridiumsalmiaks dem Ammonium-Platinchloride gegenüber und die auch auf nassem Wege wirksame Reductionskraft des Cyankaliums, indem durch Wasserzerlegung einerseits Cyankalium zu cyansaurem Kali, auf der anderen Seite dem Iridiumchloride Chlor durch Wasserstoff als Salzsäure entzogen wird, wobei diese aus einem anderen Antheile unzersetzten Cyankaliums Blausäure frei macht. Das Hauptmoment bei dieser Zersetzung bleibt jedoch die leichte Reducirbarkeit des Iridiumchlorides, welches die Wirkung des Cyankaliums für sich in Anspruch nimmt und so das Platinsalz vor Reduction schützt. Daher haben auch die Herren Verfasser keinen Ueberschufs von Cyan-

kalium angewendet und von der anderen Seite verdünnte Lösungen empfohlen, damit sich das Iridiumsesquichlorürsalz lösen könne.

Uebergiefst man fein zerriebenes Iridiumchloridsalz mit einem Ueberschufs einer sehr concentrirten Lösung von Cyankalium und überläfst es der Einwirkung, so ist nach 24 Stunden das braunschwarze Chloridsalz in Sesquichlorür von grüner Farbe reducirt, und dieses grüne krystallinische Pulver läfst unter dem Mikroscope deutlich die Form des Kalium-Iridiumsesquichlorürs wahrnehmen. In der Flüssigkeit ist, der Concentration derselben wegen, nur wenig grünes Salz gelöst. Behandelt man auf ähnliche Weise reinen Platinsalmiak, so erfolgt zwar auch hier die Reduction, aber bedeutend langsamer; nach 48 Stunden hat sich ein grofser Theil des Salzes in ein weifses krystallinisches Salz umgewandelt, das unter dem Mikroscop die Form des Platocyankaliums ($2\,Cy^\frown Pt + K + 3\,aq.$) zeigt. Eine sehr einfache Darstellung dieses Salzes!

Aehnlich wie Cyankalium wirkt auch das Schwefelcyankalium, nur ist der Act der Zersetzung ein mehr complicirter. Schon vor 12 Jahren machte ich diese Beobachtung bei einer ähnlichen Veranlassung, wie die der Herren Verfasser des erwähnten Artikels; ich beabsichtigte nämlich, ein Doppelrhodanid des Iridiums durch Erhitzen des Iridiumsalmiaks mit einer Lösung von Rhodankalium darzustellen, und erhielt dabei ein rothes octaëdrisches Salz, das keine Spur Rhodan enthielt, sondern zu meinem nicht geringen Erstaunen gröfstentheils aus Platinsalz bestand; auch ich dachte anfangs, da die Iridiumverbindung aus den Platinrückständen dargestellt und schwarz von Farbe war, mir daher als rein erschien, an eine Umwandlung des Iridiums in Platin. Da ich aber meinen Hauptzweck, die Darstellung einer krystallinischen Rhodanverbindung, nicht erreichte, so interessirte mich der Ge-

genstand wenig und ist in Vergessenheit gerathen, so ganz und gar, dafs ich bei Bearbeitung meiner Schrift: „Beiträge zur Chemie der Platinmetalle“ meine frühere Erfahrung nicht benutzen konnte und daher bei der Reaction des Rhodankaliums auf Iridiumchloridlösungen angeführt habe, dafs jenes Reagens nicht verändernd einwirke, was freilich in den ersten Momenten bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen ganz wahr ist, nicht aber beim Erhitzen und bei längerer Einwirkung auf das trockene Salz. Die Arbeit der Verfasser ist die Veranlassung dazu geworden, dafs mir die Erinnerung an das einmal schon Erfahrene plötzlich wieder auftauchte und dafs ich diesem Gegenstande meine Aufmerksamkeit wieder zugewendet habe. Wird fein zerriebenes platinhaltiges Ammonium-Iridiumchlorid mit einer verdünnten Lösung von Rhodankalium übergossen und der Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur überlassen, so erfolgt nach und nach die Reduction; das gebildete Iridiumsesquichlorürsalz löst sich mit olivengrüner Farbe in der Flüssigkeit auf, während das Platinsalz mit rother Farbe ungelöst zurückbleibt; zugleich wird die Flüssigkeit stark sauer von frei gewordener Rhodanwasserstoffsäure, welche sich durch den der Essigsäure ähnlichen Geruch unverkennbar kundthut; zugleich nimmt man einen schwachen Geruch nach Blausäure wahr; auch hat sich ein geringer Antheil Schwefelsäure gebildet, welche durch Barytreaction nachgewiesen werden kann. Das ungelöste Platinsalz ist nicht ganz rein, sondern enthält noch etwas Iridium und ein in Wasser schwerlösliches Zersetzungsproduct der Rhodanwasserstoffsäure, nämlich einen, der von Woskresensky analysirten Ueberschwefelblausäure $= CyS_3 + H$ ähnlichen citronengelben sauren Körper. Man sieht hieraus, dafs dieser Zersetzungsact ein bedeutend mehr complicirter, als der mit Cyankalium ist, obgleich er in den Hauptphasen mit demselben übereinstimmt, indem nämlich durch Wasser-

zersetzung die Bildung von Salzsäure und Oxydation des Schwefels, möglicher Weise auch die des Cyans, ferner die Ausscheidung der Rhodanwasserstoffsäure und Blausäure durch die Einwirkung der Salz- und Schwefelsäure und die Zerlegung der Rhodanwasserstoffsäure in den gelben Körper und Blausäure leicht erklärlich ist. Uebergiefst man aber reines Ammonium-Iridiumchlorid mit einer concentrirten Lösung von Rhodankalium, wodurch die Lösung des reducirten Iridiumsalzes verhindert wird, so löst sich ein nur geringer Theil in der Flüssigkeit, während der gröfsere Theil in ein gelbgrünes krystallinisches Pulver, in das Sesquichlorürsalz umgewandelt wird, das unter das Mikroscop gebracht deutlich die Krystallform dieses Salzes erkennen läfst und das durch die Beimengung des citronengelben Zersetzungsproductes der Rhodanwasserstoffsäure gelbgrün erscheint. Behandelt man hingegen reines Ammonium-Iridiumsesquichlorür bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von Rhodankalium, so erfolgt keine Veränderung; erst beim Erhitzen beginnt die Doppelzersetzung, welche sich durch den Uebergang der grünen Farbe in eine saffrangelbe kund thut. Dafs sich hierbei nur Iridiumsesquirhodanür, nicht durch weiter schreitende Reduction Rhodanür bildet, ersieht man aus dem Umstande, dafs die Flüssigkeit nicht sauer und weder Rhodanwasserstoffsäure noch Blausäure frei wird. Es ist zu bedauern, dafs das gebildete Rhodansesquiiridiumsalz nicht krystallisirt, und dafs es mir daher nicht gelungen ist, es von Chlorkalium und Rhodankalium vollständig zu befreien.

Auf ähnlichen Principien beruht die von mir in Vorschlag gebrachte Trennung des Platins vom Iridium durch die Behandlung ihrer Doppelsalze mit schwefliger Säure. Diese Methode mufs, wie sich später ergeben wird, den besseren zugezählt werden. Es ist die schweflige Säure das beste Reductionsmittel für das Iridiumchlorid und es knüpfen sich

zugleich an diese Reductionsmethode theoretische Betrachtungen, welche für die chemische Lehre über die Platinmetalle von grofser Wichtigkeit sind. Hat man ein platinhaltiges Iridiumdoppelsalz des Kaliums oder Ammoniums mit schwefliger Säure bis zur Abscheidung des Platinsalzes reducirt, so befindet sich in der grünen Lösung neben dem Iridiumsesquichlorürsalze, der freien schwefligen, Schwefel- und Salzsäure ein Antheil des Iridiumsesquichlorürs noch weiter bis zum Chlorür reducirt. Sättigt man nun die freien Säuren mit kohlensaurem Kali, so fällt der gröfsere Antheil des Sesquichlorürs in Form des bekannten Salzes 3 KCl, Ir_2Cl_3 + 6 aq. als olivengrünes krystallinisches Pulver heraus, während die übrigen Salze gelöst bleiben mit einem namhaften Antheile dieses Sesquichlorürsalzes. Erhitzt man nun die Mutterlauge, so wirkt das schwefligsaure Kali noch energischer reducirend auf dieses Salz ein, so dafs es gänzlich in das Chlorürsalz umgewandelt wird, was sich durch den Uebergang der grünen Flüssigkeit in eine gelbrothe ankündigt.

Besser noch gelingt diese weiterschreitende Reduction, wenn man geradezu die Lösung des reinen grünen Sesquichlorürsalzes mit saurem schwefligsaurem Kali so lange erwärmt, bis die grüne Farbe in die rothe übergegangen ist. Aus diesen Lösungen krystallisirt beim vorsichtigen Abdampfen nicht ein reines rothes Chlorürdoppelsalz, sondern, da ein Antheil des Iridiumchlorürs bereits in schwefligsaures Iridiumoxydul übergegangen ist, ein mehr complicirtes Doppelsalz von mennigrother Farbe, das aus schwefligsaurem Kali-Iridiumoxydul und aus Kalium-Iridiumchlorür von der Formel (2 KCl, IrCl) + (2 KO, SO_2; IrO, 2 SO_2) + 12 aq. besteht. Dieses Salz mit mehreren anderen ähnlicher Zusammensetzung habe ich vor mehreren Jahren in Bd. LXIII, S. 350 dieser Annalen genau beschrieben. Aber ich möchte

die Aufmerksamkeit der Chemiker nochmals auf diese merkwürdigen Verbindungen lenken. Damals gab ich dem Salze die mir jetzt unwahrscheinlich vorkommende Formel : ($2\ KO, SO_2 + 2\ KCl) + (2\ IrO,\ 2\ SO_2) + 12$ aq. Bei meiner gegenwärtigen, durch vielfältige Erfahrungen mehr geläuterten Ansicht über die Zusammensetzung der Verbindungen der Platinmetalle halte ich die jetzige Formel für die richtige, da sie nicht allein mit den Ergebnissen der Analyse eben so gut wie die ältere übereinstimmt, den Umstand, dafs das Salz mit Salzsäure behandelt nur die Hälfte seiner schwefligen Säure verliert, eben so gut erklärt und mit der Zusammensetzung der daraus hervorgehenden Iridiumoxydulsalze besser in Einklang gebracht werden kann, sondern auch zugleich die Existenz einer Säure S_2O_4Cl, welche schwer auf andere Weise zu beweisen ist, ausschliefst. Diese Ansicht über die Zusammensetzung dieses Salzes macht es uns um so interessanter, als in ihm die bisher fehlende Verbindung des Iridiums mit Chlor, nämlich das Iridiumchlorür IrCl als existirend angenommen werden kann, und zwar mit vollem Rechte, da sowohl dieses Salz als auch die übrigen daraus hervorgehenden schwefligsauren Oxydulsalze mit kohlensaurem Kali in einer Atmosphäre von Kohlensäure bei nicht zu starker Hitze nur das Iridiumoxydul, keine andere Oxydationsstufe des Iridiums bilden. Was uns Berzelius über das Chlorür des Iridiums mitgetheilt hat, ist, wie ich nachgewiesen habe, gewifs irrthümlich. Es hat also das Iridiumchlorür in seinen Doppelsalzen eine mennigrothe Farbe, keineswegs eine grünliche, wie Berzelius anführt, denn diese Farbe kommt nur den Sesquichlorürverbindungen zu. Wenn man dieses rothe Salz längere Zeit mit saurem schwefligsaurem Kali erhitzt, so wird es in ein weifses schwerlösliches Salz von der Zusammensetzung : $3\ KO,\ SO_2;\ IrO,\ 2\ SO_2 + 5$ aq. verwandelt. Die Existenz dieses Salzes beweist die des Iridiumoxyduls, und

dieses auf indirecte Weise die Möglichkeit des Iridiumchlorürs.

Es geht ferner das Kaliumosmiumchlorid mit saurem schwefligsaurem Kali behandelt sehr leicht unter anfänglicher rosenrother Färbung und Reduction in ein weifses Salz von, mit dem oben erwähnten ganz gleicher Zusammensetzung : $3\ KO,\ SO_2 + OsO,\ 2\ SO_2 + 5$ aq. über. In diesem so wie in dem Iridiumsalze, als auch in dem aus Platinchlorid erhaltenen, lassen sich die 3 mit Kali verbundenen Aequivalente schwefliger Säure durch Salzsäure verdrängen, nicht aber die mit den Oxydulen der Platinmetalle verbundenen. Dieses Factum bestätigt das früher von dem rothen Doppelsalze Gesagte, und erklärt, woher es kommt, dafs aus diesem durch Salzsäure nur die Hälfte der darin vorkommenden schwefligen Säure ausgetrieben werden kann.

Das Platinchlorid geht bekanntlich ebenfalls durch Reduction mittelst schwefliger Säure, wenn gleich bedeutend langsamer als das Iridiumchlorid, in rothbraunes Chlorür über, und endlich, wenn die Säure beim Erwärmen längere Zeit eingewirkt hat, wird die Lösung farblos; jetzt ist das Chlorür in schwefligsaures Platinoxydul umgewandelt und giebt mit schwefligsaurem Kali behandelt das schwerlösliche Salz $3\ KO,\ SO_2;\ PtO,\ 2\ SO_2 + 2^1/_2$ aq., das sich übrigens wie die oben angeführten Oxydulsalze verhält. Die grofse Uebereinstimmung in der Zusammensetzung dieser Salze läfst keinen Zweifel über die Richtigkeit ihrer Formeln aufkommen, zudem nachgewiesen ist, dafs alle Oxydulsalze sind. Die durch schweflige Säure bis zur Farblosigkeit reducirte Platinchloridlösung giebt mit Ammoniak behandelt, *kein grünes Salz von Magnus*. Ich führe diefs hier absichtlich an, weil im Handwörterbuch der Chemie von Liebig und Poggendorff Bd. VI, S. 561 die Dar-

stellung dieses Salzes aus jener farblosen Platinlösung empfohlen wird *).

---

*) Bei dieser Gelegenheit kann ich nicht unterlassen, einige Worte über die Darstellung eines Salzes zu sagen, das durch die daraus hervorgegangenen Derivate, die so merkwürdigen Platinbasen, von so grofsem Interesse ist. Die bisher befolgten Methoden zu seiner Darstellung lassen viel zu wünschen übrig. Die eine derselben, nämlich die, das durch Erhitzen des Platinchlorids gewonnene grüne Chlorür mit Salzsäure zu kochen und aus dieser Lösung durch Ammoniak das grüne Salz zu fällen, ist umständlich, zeitraubend und giebt nur geringe Ausbeute, weil das grüne Chlorür nur wenig löslich in Salzsäure, ja der gröfste Antheil darin unlöslich ist; es geht daher verhältnifsmäfsig nur wenig Chlorür in Lösung. Die andere, bei der man eine durch schweflige Säure reducirte Platinlösung, von rothbrauner Farbe (*nicht bis zur Entfärbung gebracht*), mit Ammoniak behandelt, ist jener auf alle Fälle vorzuziehen; sie hat aber in dieser Art der Anwendung das Mifsliche, dafs neben dem Platinchlorür auch schwefligsaures Platinoxydul und freie schweflige Säure neben freier Salz- und Schwefelsäure vorkommen, wodurch neben der Bildung des Salzes von Magnus andere Zersetzungsproducte entstehen und sich jenem Salze beimengen können. Ich habe daher diese Methode auf folgende Weise modificirt und kann diese Modification nicht genugsam anempfehlen. Man erhält dabei stets ein reines tadelloses Salz und eine verhältnifsmäfsig bedeutendere Ausbeute. Ich reducire nämlich die Platinchloridlösung in der Siedehitze bis zur Reduction in Chlorür, wobei die Operation sehr beschleunigt und ein Ueberschufs an schwefliger Säure vermieden wird; darauf vermische ich die heifse Lösung mit einer concentrirten Salmiaklösung, oder löse reinen Salmiak darin auf. Nach dem Erkalten erhält man das reine Salz $NH_4Cl + PtCl$ in schönen grofsen Krystallen, welche nach dem Eindampfen der Mutterlauge in noch gröfserer Menge gewonnen werden können. Durch Umkrystallisiren aus einer Salmiaklösung reinigt man das Salz; aus dieser krystallisirt es besser, als aus Wasser. Dieses Salz giebt mit Salzsäure erhitzt und dann mit einem Ueberschufs von Ammoniak behandelt ein vollkommen reines Salz, während das auf die gewöhnliche Weise dargestellte andere Zersetzungsproducte enthält, was zu Irrthümern führen kann. Namentlich ist die Angabe von Gros, dafs das Salz beim Behandeln mit Salpetersäure, wo es in die Verbindungen der sogenannten Base

Auch das Rhodiumsesquichlorür-Chlorkalium geht bei dieser Reduction mit schwefliger Säure in ein weifses schwerlösliches Salz über, das ich dargestellt, jedoch noch nicht analysirt habe. Auch Berzelius (Lehrbuch, Bd. III, dritte Auflage, S. 658) erhielt auf ähnliche Weise dieses Salz. Er hat demselben die sehr unwahrscheinliche, durch keine Analyse begründete Formel : 3 KO, SO_3 + R_2O_3, 3 SO_3 gegeben. Der Analogie nach mufs es zu jenen schwefligsauren Oxydulsalzen gerechnet werden, und seine Formel wird wahrscheinlich ebenfalls 3 KO, SO_2 + RO, 2 SO_2 + 5 aq. sein, wofür auch das vorläufig geprüfte Verhalten spricht. Es giebt nämlich beim schwachen Erhitzen und mit Salzsäure behandelt freie schweflige Säure, mit Aetzkali behandelt kein gelbes Sesquioxydulhydrat, sondern ein schneeweifses Hydrat, das sich in Salzsäure farblos auflöst, aber in Folge von Oxydation sich schwach rosenroth färbt. Dieses Salz

---

von Gros übergeht, die Hälfte seines Platins abscheidet, ein Irrthum. Das was sich ausscheidet ist ein graues, in dem Salze schon vorhandenes secundäres, platinhaltiges Zersetzungsproduct. Raewsky konnte nur sehr selten die Ausscheidung dieses grauen Körpers bemerken und mein Salz giebt keine Spur davon, man mag das Salz mit wenig oder viel, mit schwacher oder starker Salpetersäure kalt oder warm behandeln. Es geht ohne sonstige Erscheinung geradezu in das Gros'sche salpetersaure Salz über, was auch vollkommen mit der theoretischen Betrachtung seiner Bildungsweise und Zusammensetzung nach meiner Anschauungsweise übereinstimmt. Man hat bei dieser Methode noch zudem den Vortheil, aus der Mutterlauge, welche vom Salze von Magnus zurückbleibt, durch Concentration und langsames Erkalten derselben die Chlorverbindung der ersten Reiset'schen Base $2 NH_3{}^\frown Pt$ + Cl zu gewinnen, und zwar so schön und rein, als ich sie auf andere Weise nicht habe erhalten können, in schönen langen Prismen von blendendweifser Farbe. Durch Hinzuthun von starkem Weingeist zu der jetzt zurückbleibenden Mutterlauge wird fast die letzte Spur von Platin in dieser Verbindung, doch nur in kleinen Nadeln, gewonnen. Die Ausbeute an diesem Salze ist der des grünen Salzes an Quantität fast gleich.

ist für die Vervollständigung der Kenntnifs der Oxydationsstufen des Rhodiums besonders wichtig, und dieses Oxyd, wie das höhere, welches sich mit grüner Farbe in Salzsäure löst, stellt die vollkommene Uebereinstimmung der Verbindungsverhältnisse des Rhodiums mit dem ihm so nahe verwandten Iridium in Aussicht, nämlich RhO, Rh_2O_3 und RhO_2 mit IrO, Ir_2O_3, IrO_2.

Die Wirkung der schwefligen Säure dient ferner auch zur weiteren Erläuterung des analogen Verhaltens des Osmiums dem Ruthenium gegenüber. Diese Säure färbt bekanntlich die leicht reducirbare Osmiumsäure blau. Diese Erscheinung ist den Chemikern bisher ein unerklärtes Problem geblieben, obgleich dieselbe, wenn man sie mit anderen bekannten Thatsachen zusammenhält, sehr nahe liegen könnte. Meines Erachtens ist diese Erscheinung abhängig von der Reduction der Osmiumsäure in Osmiumoxydul, das höchst wahrscheinlich blau von Farbe ist und sich in der gebildeten Schwefelsäure zu schwefelsaurem Osmiumoxydul auflöst. Aus dieser Lösung fällt Kali ein blaues Hydrat, das sich in Salzsäure zu blauem Chlorür auflöst. Für diese Ansicht spricht noch der Umstand, dafs andere Reductionsmittel, wie z. B. die Gerbsäure, nicht allein die Osmiumsäure, sondern auch das Osmiumchlorid und auch das Rutheniumsesquichlorür blau färben. Es wird daher das reine Osmiumchlorür gleich dem Rutheniumchlorür blau sein. Wie aber wird es sich mit dem dunkelgrünen Chlorür des Osmiums von Berzelius verhalten? vielleicht ebenso, wie es sich mit dem grünen Platinchlorür zu dem rothen, wie sich das grüne Salz von Magnus zu den gleich zusammengesetzten rothen und gelben Salzen von Peyrone verhält. Von einer anderen Seite könnte auch das blaue Chlorür von einem Antheile gelben Chlorürs grün gefärbt sein. Die Uebereinstimmung der Verbindungsverhältnisse des Rutheniums mit denen des Os-

miums scheinen auch durch Deville's Versuche über das Verhalten der Platinmetalle in sehr grofser Hitze sich zu bewahrheiten. Osmium verdampft dabei vollständig, unzweifelhaft in Form von Osmiumsäure, Ruthenium ebenfalls und zwar in Form von einer ähnlichen Säure. Diese Säure ist zwar noch nicht dargestellt, allein ihre Existenz ist von mir schon seit längerer Zeit vermuthet, aber ungeachtet aller Bemühungen nicht aufgefunden worden. Diese Vermuthung hat ihren Grund in dem Umstande, dafs mir bei der Darstellung der Rutheniumpräparate, welche nur durch starke Oxydationsprocesse gewonnen werden können, das Material unter den Händen, bei aller Vorsicht und Sparsamkeit, gleichsam verschwindet, und mir dabei nie gelungen ist, ein flüchtiges Product zu sammeln. Nur einmal, als ich vollkommen von Osmium reines Ruthenium mit Kali und Salpeter geschmolzen, diese Masse in Wasser gelöst und durch Salpetersäure zerlegt hatte, nahm ich einen eigenthümlichen Geruch wahr, welcher ganz verschieden von dem der Osmiumsäure und der salpetrigen Säure war; als ich das Becherglas, mit Talg an den Rändern beschmiert mit einer Glasplatte bedeckte, bemerkte ich später eine schwarze Färbung des Talges, durch eine flüchtige reducirte Metallverbindung veranlafst, unverkennbar auftreten.

Man sieht aus diesen hier mitgetheilten Facten, zu welchen für die chemische Geschichte der Platinmetalle erfolgreichen Betrachtungen die stark reducirende Wirkung der schwefligen Säure berechtigt, und das mag mir zur Entschuldigung dienen, wenn ich so lange bei diesem Gegenstande verweilt habe.

Am leichtesten gelingt die Reduction des Iridiumsalmiaks mit Schwefelhydrogen, und diese Methode eignet sich besonders zur Trennung des Platins vom Iridium für Arbeiten im kleinen Mafsstabe. Man braucht nur das platinhaltige Iridium-

salz mit wenigem Wasser zu übergiefsen, zu erhitzen und nach und nach so viel Wasser, welches mit Schwefelhydrogen gesättigt ist, hinzuzufügen, bis alles gelöst ist. Die Reduction erfolgt aufserordentlich rasch, und man erhält eine olivengrüne, trübe, milchige Flüssigkeit, deren Trübung ihren Grund in dem sich ausscheidenden Schwefel hat. War viel Platin vorhanden, so färbt sich dieser Schwefel von mit ausgeschiedenem Schwefelplatin braun. Reines Iridium giebt nur Schwefel und verhält sich in dieser Beziehung wie eine Eisenoxydlösung. Nur bei einem grofsen Ueberschufs von Schwefelhydrogen fällt zugleich Schwefeliridium heraus. Der schwefelhaltige Niederschlag giebt beim Glühen Platin, wenn er platinhaltig ist. Aber es bleibt noch viel Platin in Lösung, und dieses gewinnt man als Platinsalmiak, wenn man die Lösung stark concentrirt und nach dem Erkalten Salmiakpulver darin auflöst.

Uebergiefst man feingepulverten platinhaltigen Salmiak mit verdünnter Kalilauge, so erfolgt ebenfalls Reduction und Lösung des Iridiumsalzes mit grüner Farbe, während ein rothes Ammonium-Platinchlorid ungelöst zurückbleibt. Diese Methode ist jedoch unter allen die am wenigsten zu empfehlende, da ein grofser Theil des Platins in Lösung geht, zugleich auch das rückständige Platinsalz mehr Iridium enthält, als das, welches nach den früher angeführten Methoden gewonnen wird.

Diese hier angeführten fünf Methoden, mit Ausschlufs der letzten, eignen sich zur Trennung des Platins vom Iridium, wenn dieses seiner Quantität nach vorwaltet, also zur Gewinnung des Platins aus den Platinrückständen; aber auch die Darstellung des reinen Platins aus den Platinerzen, in welchen das Verhältnifs des Platins zum Iridium ein umgekehrtes gegen das ist, wie es in den Rückständen vorkommt, basirt sich wiederum auf die leichte Reducirbarkeit des Iri-

diumchlorides. Für die Darstellung des Platinmetalls im Grofsen zur Anfertigung chemischer Geräthschaften ist die vollständige Trennung des Platins vom Iridium von minderer Wichtigkeit; anders aber verhält es sich für die Anwendung des Platins in der Chemie, hier braucht man reines Platin, und um es ohne grofse Mühe aus den Erzen zu gewinnen, bedient man sich des Reductionsverfahrens, und zwar in ganz anderer Art, als die hier mitgetheilten. Löst man Platinerz in Königswasser, so erhält man eine Platinlösung, gemengt mit allen im Erze vorkommenden Nebenmetallen; unter diesen ist keines der Darstellung des reinen Platins so hinderlich, als das Iridium, weil es isomorph mit dem Platin ein eben so schwer lösliches Doppelsalz mit Chlorammonium bildet, als dieses, und beim Fällen des Platins mit diesem Salze zugleich herausfällt und das gelbe Ammonium-Platinchlorid roth färbt. Die übrigen Platinmetalle, obgleich sie ebenfalls mit dem Platin isomorph sind und ähnliche Doppelsalze bilden können, bleiben in der Lösung, theils weil die isomorphen Salze leichter löslich sind und zudem die heteromorphen sich nicht mit dem Platinsalmiak verbinden. Es hilft da kein Zuthun von freier Säure, wie von einigen Chemikern der Vorschlag gemacht worden, um das Iridiumsalz in Lösung zu erhalten; nur die Reduction hilft, weil sie das Iridium in ein leichtlösliches, dem Platinsalmiak heteromorphes Salz umwandelt. Diese ist unbewufst von Vielen in Anwendung gebracht worden. Das einfachste Verfahren dabei ist, dafs man die Platinlösung bis zur Trockene abraucht; die etwas erhitzte Masse wird dann in Wasser gelöst und nach dem Abklären mit Salmiak gefällt. Man erhält einen ganz lichtgelben, citronenfarbenen Platinsalmiak, welcher nur Spuren von Iridium enthalten kann. Noch schöner und reiner fällt der Niederschlag aus, wenn man die so behandelte Platinlösung vor der Fällung ein Paar Tage an das directe Sonnenlicht stellt und

erst darauf mit Salmiak fällt. Die Reduction wird durch das Licht noch vervollständigt. Dieser reducirende Einflufs des Sonnenlichtes läfst sich durch einen einfachen Versuch sehr leicht nachweisen. Stellt man nämlich eine iridiumhaltige Platinlösung, welche mit Salmiak einen rothen Niederschlag giebt, auf einige Tage an die Sonne, so wird durch Salmiak nun ein bedeutend hellerer Niederschlag erhalten, als früher. Das Ganze beruht darauf, dafs beim Erhitzen des Platinchlorids das Iridiumchlorid vorzugsweise reducirt und in Sesquichlorür übergeführt wird; eine ähnliche Reduction bewirkt das Licht.

Ein andere, die Methode von Doebereiner mit Kalkmilch, gründet sich weniger auf Fällung des Iridiums als Oxyd, sowie der übrigen Metalle, als vielmehr auf die reducirende Wirkung des Kalkes. Natron leistet dasselbe. Aber diese Methode ist nicht vortheilhaft, weil mit der grofsen Menge von Eisen- und Kupferoxyd, welche aus der Lösung gefällt wird, ein bedeutender Antheil von Platin als Oxyd mit herausfällt.

Schliefslich habe ich noch Folgendes zu bemerken. Da die Herren Verfasser in ihrer Arbeit darauf hingedeutet haben, dafs ihre Entdeckung vielleicht nutzbar werden könnte zur Verwerthung des bisher nur in wissenschaftlicher Hinsicht benutzten, übrigens werthlosen Platinrückstandes, indem man den ansehnlichen Platingehalt desselben daraus mit Gewinn ausziehen könnte, so erlaube ich mir hier die Wichtigkeit der Bearbeitung der Platinrückstände in einer noch anderen Beziehung in Erwägung zu ziehen. Es ist mir nämlich die Gewinnung des Iridiums aus den Platinrückständen als der Hauptquelle dieses interessanten Metalles für eine vielleicht in der Zukunft erst aufzufindende Anwendung desselben von Interesse. Wenn sich die sogenannte katalytische Kraft der Platinmetalle, mehr als es bisher der Fall gewesen

ist, für industriell-chemische Zwecke Bahn brechen könnte, dann würde man seine Zuflucht zu diesen werthlosen Rückständen nehmen können, um ein Surrogat für das kostbare Platin zu gewinnen, das ganz gleiche Dienste zu leisten im Stande ist, ja in mancher Beziehung diesem noch vorgezogen werden könnte. Als Beispiel einer solchen Contactwirkung will ich hier eine Beobachtung mittheilen, welche ich zufällig bei der Analyse der Chlorverbindungen der Platinmetalle zu machen Gelegenheit hatte. Ich pflege diese Salze auf die Weise zu zerlegen, dafs ich sie in einem Platinschiffchen, welches in eine Glasröhre gethan wird, durch Wasserstoffgas reducire. Oft sah ich die Röhre sich mit einem weifsen Anfluge überziehen, der aus Salmiak bestand; gleichzeitig trat auch Wasser auf, obgleich das Salz vollkommen wasserleer und das Wasserstoffgas gut getrocknet war. Wenn ich jedoch vor dem Erhitzen der Röhre längere Zeit das Wasserstoffgas hatte hindurchströmen lassen, bis alle atmosphärische Luft des Entwicklungsapparats verdrängt war, so zeigte sich diese Erscheinung nicht. Kalium-Iridiumchlorid und Kalium-Rutheniumchlorid geben besonders viel von dem Anfluge. Die Erklärung dieses Factums liegt sehr nahe. War noch ein Rest von atmosphärischer Luft im Wasserstoffgasapparate vorhanden, so bildete sich aus dem Stickstoff dieser Luft und dem Wasserstoff bei Gegenwart von Salzsäure Ammoniak und daraus Salmiak, aus dem Sauerstoff und Wasserstoff Wasser durch die Contactwirkung des reducirten Metallpulvers. Welche Folgerungen sich aus dergleichen Erscheinungen ziehen lassen, wird vielleicht die Zukunft lehren. Wenn von der einen Seite der Stickstoff bei Gegenwart eines Factors zur Salmiakbildung, nämlich der Salzsäure, sich mit dem Wasserstoff zu Ammoniak verbinden kann, sollte von der anderen Seite sich der Stickstoff nicht auch mit Sauerstoff zu Salpetersäure vereinigen können, wenn ein Factor der Salpeterbildung, eine

Base, z. B. Kalk, mit fein zertheiltem Platinmetall gemischt auf erhitzte Luft einwirkt? Doch auch abgesehen von dieser Contactwirkung : man stelle diese Metalle nur in gröfserer Menge dar, und zwar auf eine möglichst vortheilhafte, wenig kostspielige Weise, und übergebe sie der Metallindustrie, sie werden sich schon selbst Bahn brechen, und Rufsland birgt noch einen grofsen Schatz dieses Materials. Hat der Entdecker der Schwefelsäure, der des Phosphors wohl ahnen können, dafs seine Entdeckung eine so grofse Rolle spielen würde? Hätte Deville zufällig zur Pariser Ausstellung an Stelle des Aluminiums in grofsen Quantitäten Iridium dargestellt und auf die Untersuchung desselben eben so viel Mühe und Kosten verwendet, als auf das Aluminium, wer weifs, ob das Iridium nicht jetzt schon zu einer unerwartet nützlichen Anwendung gekommen wäre.

Im Hinblick auf eine Zukunft, welche dem Iridium und damit auch den Platinrückständen möglicher Weise bevorstehen könnte, ist nicht allein die Gewinnung des darin vorkommenden Platins, sondern auch die des Iridiums zu beachten. Betrachtet man nun die zur Trennung beider Metalle hier angeführten Methoden, so ist nur die erste, von Wöhler und Mucklé in Vorschlag gebrachte, und die dritte durch Reduction mittelst schwefliger Säure für die Anwendung beim Arbeiten im Grofsen anzuempfehlen, während die übrigen theils ihres ansehnlichen Kostenaufwandes, namentlich die zweite mit Rhodankalium, theils ihrer schwierigen practischen Anwendung im Grofsen wegen, wie die vierte mit Schwefelhydrogen, sich dazu nicht eignen. Vergleichen wir aber die beiden brauchbaren Methoden mit einander, so stellt sich für den vorgezeichneten Zweck die dritte als minder kostspielig und eben so leicht ausführbar heraus, als die erste. Die Kosten der Darstellung der schwefligen Säure, dem Cyankalium gegenüber, sind verhältnifsmäfsig bedeutend geringer;

besonders aber ist diese Methode der andern deswegen vorzuziehen, weil die Lösung des Iridiumsalzes, welches man dabei gewinnt, beim Abdampfen und Glühen der trockenen Masse ohne anderweitige Operationen das Iridium metallisch gewinnen läfst, während aus der Lösung einer Cyanverbindung die Darstellung des Iridiums eine zeitraubende und weitläuftige Operation erfordern würde. Aber mit der Trennung des Platins vom Iridium aus dem Iridiumsalmiak ist die Aufgabe, diese Metalle aus den Platinrückständen mit Opium auszuziehen, keineswegs gelöst. Die Hauptsache dabei bleibt offenbar die möglichst vortheilhafte Aufschliefsung der Platinrückstände selbst, denn die bisher im Kleinen in Anwendung gekommenen Methoden sind theils für die Ausführung im Grofsen nicht geeignet, theils noch zu kostspielig. Das Rösten der Rückstände mit Pottasche in einem Flammenofen mit Zusatz von etwas Salpeter und nachheriges Ausziehen mit Salzsäure zur Gewinnung des Kalium-Iridiumchlorids, des Salzes, das sich besonders zur Reduction mit schwefliger Säure eignet, könnte eine der einfachsten und am wenigsten kostspieligen Methoden sein.

Untersuchungen über die Aminsäuren;

von *A. Cahours* *).

In einer früheren Abhandlung**) zeigte ich, dafs zwischen der Benzaminsäure und ihren Homologen einerseits und dem

*) Compt. rend. XLVI, 1044.

**) Diese Annalen CIII, 87.

Glycocoll und seinen Homologen andererseits die engsten Analogieen bestehen, sofern diese Körper in ihrem chemischen Verhalten die beachtenswerthesten Aehnlichkeiten zeigen. Ich war schon damals dazu geführt worden, das Glycocoll als Acetaminsäure zu betrachten, als die Verbindung, welche aller Wahrscheinlichkeit nach, der Benzaminsäure entsprechend, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium auf Nitroessigsäure $C_4H_3(NO_4)O_4$ dargestellt werden kann.

$$\underset{\text{Nitrobenzoësäure}}{C_{14}H_5(NO_4)O_4} + 6\,SH = 6\,S + 4\,HO + \underset{\text{Benzaminsäure}}{C_{14}H_5(NH_2)O_4};$$

$$\underset{\text{Nitroessigsäure}}{C_4\,H_3(NO_4)O_4} + 6\,SH = 6\,S + 4\,HO + \underset{\text{Acetaminsäure.}}{C_4H_3(NH_2)O_4}$$

Da die Nitroessigsäure sich bis jetzt noch nicht durch Behandlung der Essigsäure mit rauchender Salpetersäure darstellen liefs, so konnte ich diese Vermuthung nicht experimentell prüfen. Durch die Untersuchung R. Hoffmann's über die Monochloressigsäure und die von ihm gemachte bemerkenswerthe Beobachtung, dafs sich diese Säure bei Einwirkung von Aetzkali zu Glycolsäure umwandelt, wurde ich veranlafst, die Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf diese Säure zu untersuchen. Entsprechend der Gleichung

$$C_4(H_2Cl)HO_4 + 2NH_3 = ClH,\ NH_3 + C_4(H_2NH_2)HO_4$$

liefs sich die Bildung von Glycocoll oder Acetaminsäure erwarten. Diese Vermuthung, welche ich durch den Versuch bestätigen konnte, hat auch in einer eben jetzt in England, im Quarterly Journal, veröffentlichten interessanten Arbeit von Perkin und Duppa Bestätigung gefunden, welche zu demselben Resultate gelangt sind. Bei der Untersuchung der Einwirkung des Broms auf Essigsäure erhielten diese Chemiker zwei bromhaltige Derivate der letzteren Säure, die Monobromessigsäure $C_4H_3BrO_4$ und die Dibromessigsäure $C_4H_2Br_2O_4$. Die erstere dieser bromhaltigen Säuren wird bei Einwirkung von Ammoniak zu Glycocoll; ihr Silbersalz wird,

unter Bildung von Bromsilber und Aufnahme der Elemente des Wassers, zu Glycolsäure. Die von mir in der oben angeführten Abhandlung ausgesprochene Ansicht über die Natur und die Bildungsweise des Glycocolls findet also in meinen Versuchen wie in denen der englischen Chemiker volle Bestätigung.

Bei der Untersuchung, wie erhöhte Temperatur und alkalische Basen gleichzeitig auf die Aminsäuren der Benzoësäuregruppe einwirken, erhielt ich eine Reihe flüchtiger Basen, die dem Anilin homolog sind; diese Zersetzungsweise ist ganz dieselbe, wie diejenige, welche das Glycocoll und die ihm homologen Substanzen unter denselben Umständen zeigen. In der That giebt das Glycocoll hierbei, wie ich mich versichert habe, Methylamin; man weifs aufserdem aus den Versuchen von Limpricht und Schwanert, dafs das Alanin hierbei Aethylamin und das Leucin Amylamin liefert. Dieses Resultat ist leicht zu begreifen, wenn man diese Verbindungen als amidartige Substanzen betrachtet, die sich von der Essigsäure, Propionsäure und Capronsäure ableiten. Der Versuch bestätigt vollkommen, was die theoretische Betrachtung und die Analogieen voraussehen liefsen.

Die Untersuchungen von Dumas haben ja gelehrt, dafs die Essigsäure bei Einwirkung eines Ueberschusses alkalischer Basis bei dunkler Rothglühhitze reines Sumpfgas giebt, entsprechend der Gleichung

$$C_4H_4O_4 + 2\,BaO = 2\,(CO_2,\ BaO) + C_2H_4\,;$$

da das Glycocoll Acetaminsäure $C_4H_3(NH_2)O_4$ ist, so wird die Zersetzung desselben unter denselben Umständen ausgedrückt sein durch :

$$\underset{\text{Glycocoll}}{C_4H_3(NH_2)O_4} + 2\,BaO = 2\,(CO_2,\ BaO) + \underset{\text{Methylamin}}{C_2H_3(NH_2)}\,;$$

ebenso wie die des Alanins (Propiaminsäure) und die des Leucins (Caproaminsäure) durch

$$C_6H_5(NH_2)O_4 + 2\,BaO = 2\,(CO_2,\ BaO) + C_4H_5(NH_2),$$
Alanin — Aethylamin

$$C_{12}H_{11}(NH_2)O_4 + 2\,BaO = 2\,(CO_2,\ BaO) + C_{10}H_{11}(NH_2).$$
Leucin — Amylamin.

Und ebenso geht die Zersetzung der Aminsäuren aus der Benzoësäure-Gruppe vor sich :

$$C_{14}H_5(NH_2)O_4 + 2\,BaO = 2\,(CO_2,\ BaO) + C_{12}H_5(NH_2),$$
Benzaminsäure — Anilin

$$C_{16}H_7(NH_2)O_4 + 2\,BaO = 2\,(CO_2,\ BaO) + C_{14}H_7(NH_2),$$
Toluaminsäure — Toluïdin

$$C_{20}H_{11}(NH_2)O_4 + 2\,BaO = 2\,(CO_2,\ BaO) + C_{18}H_{11}(NH_2).$$
Cuminaminsäure — Cumidin.

Bei der Einwirkung des Baryts auf Glycocoll bildet sich stets eine grofse Menge Ammoniak. Ersetzt man den Baryt durch Kalihydrat, so entwickelt sich nur Ammoniak, zugleich mit Wasserstoffgas, und der Rückstand enthält aufser kohlensaurem auch oxalsaures Kali.

Die Aminsäuren aus der Benzoësäure-Gruppe vereinigen sich, wie das Glycocoll und seine Homologe, sowohl mit Basen als mit Säuren, unter Bildung ganz ähnlicher und mit der gröfsten Leichtigkeit krystallisirender Verbindungen.

Gerade so, wie das Glycocoll und seine Homologe sich bei Einwirkung von salpetriger Säure zu Glycolsäure, Milchsäure u. s. w. umwandeln, welche Säuren sich von der Essigsäure, Propionsäure u. s. w. nur durch einen Mehrgehalt an 2 Aeq. Sauerstoff unterscheiden, — gerade so gehen auch, wie ich gefunden habe, Anisaminsäure und Cuminaminsäure bei Einwirkung von salpetriger Säure in neue stickstofffreie Säuren über, die sich von der Anissäure und der Cuminaminsäure, was die Zusammensetzung betrifft, nur durch einen Mehrgehalt an 2 Aeq. Sauerstoff unterscheiden.

So lassen sich die engsten Beziehungen nachweisen zwischen den Aminsäuren der Benzoësäuregruppe und dem Glycocoll, Alanin, Leucin u. s. w., die man ihrerseits auch als die Aminsäuren der Essigsäure, Propionsäure, Capronsäure u. s. w. zu betrachten hat.

Die Aethyl- und Methyläther der Nitrobenzoësäure, Nitrocuminsäure oder Nitranissäure geben bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium die Aethyl- oder Methyläther der Benzaminsäure, Cuminaminsäure oder Anisaminsäure, Aetherarten, welche sich nicht mit Basen vereinigen, aber mit Säuren und mit Platinchlorid bestimmte und in bemerkenswerther Weise krystallisirende Verbindungen eingehen.

Es ist leicht, sich über das Verhalten der im Vorhergehenden besprochenen Substanzen gegenüber den Säuren und den Basen Rechenschaft zu geben. Da das Amidogen in der ursprünglichen Säure an die Stelle eines Theils des durch nichtmetallische Körper vertretbaren Wasserstoffs tritt, so mufs die abgeleitete Säure den Character einer Säure behalten, während zugleich das Eintreten des Amidogens ihr basische Eigenschaften mittheilen mufs.

Wenn die Aether der Aminsäuren den Character von Säuren gar nicht mehr, den von Basen aber in erhöhtem Grade zeigen, so liegt der Grund davon darin, dafs in diesen Verbindungen an die Stelle von durch Metalle ersetzbarem Wasserstoff Aethyl oder Methyl getreten ist.

Ueber das Verhalten der Ackerkrume gegen Ammoniak und Ammoniaksalze;

von *W. Henneberg* und *F. Stohmann.*

Seit längerer Zeit beschäftigt uns in dem Laboratorium der landwirthschaftlichen Versuchsstation zu Weende bei Göttingen eine Untersuchung über die Veränderungen, welche Salzlösungen in Berührung mit Ackererde erleiden, oder, nach einem gebräuchlich gewordenen Ausdruck, über die absorbirende Kraft der Ackererde. Die interessanten Beziehungen zwischen dieser Eigenschaft der Ackerkrume und der Ernährungsweise der Pflanzen, welche Herr v. Liebig *) vor kurzem dargelegt hat, veranlassen uns, die wesentlichen Resultate unserer Arbeiten auch den Lesern dieser Zeitschrift mitzutheilen. (Ausführlicher wird darüber in dem unter Mitwirkung der landwirthschaftlichen Academie Göttingen-Weende herausgegebenen Journal für Landwirthschaft berichtet werden.)

Bekanntlich hat Herr v. Liebig, um die Gewichtsmengen Ammoniak, Kali u. s. w. zu ermitteln, welche von Ackerkrumen aus wässerigen Lösungen niedergeschlagen werden, das Verfahren angewandt, die titrirten Lösungen durch eine in einem Stechheber befindliche Erdschicht zu filtriren, den Gehalt des Filtrats quantitativ zu bestimmen und aus der Differenz gegen den ursprünglichen Titer die fragliche Gewichtsmenge zu berechnen. In Berücksichtigung des Umstandes, dafs man bei diesem Verfahren sich nicht immer davon überzeugt halten kann, es habe an allen Stellen eine innige Berührung jedes Erdtheilchens mit der Flüssigkeit stattgefunden, glauben wir, sobald es sich um *Gewichtsbe-*

---

*) Diese Annalen CV, 109.

stimmungen vorzugsweise handelt, dem Verfahren den Vorzug geben zu sollen, wobei die Erde mit einem Ueberschufs von titrirter Lösung in einem passenden Gefäfs zusammengebracht und durch kräftiges Schütteln eine innigste Berührung bewirkt wird.

Es war nun in früheren Arbeiten von Way bereits angedeutet, dafs bei dieser Art der Operation die Concentration der Lösungen, so wie auch das gröfsere oder geringere Volum, welches man davon mit gleichem Quantum Erde zusammenbringt, auf das Mafs der Absorptionsfähigkeit der letzteren einen entschiedenen Einflufs ausübt.

Die Erforschung der hierbei obwaltenden Gesetzmäfsigkeiten war die erste Aufgabe, welche wir uns für unsere Versuche stellten; sie mufs gelöst werden, um beurtheilen zu können, wiefern die Resultate, welche bei der Untersuchung verschiedener Erden von verschiedenen Experimentatoren erhalten werden, unter einander vergleichbar sind; um die Mittel und Wege zu finden, auf denen man zu einem vergleichbaren Resultate gelangt.

Um mit dem am Nächsten Liegenden zu beginnen, unterwarfen wir bis jetzt das Verhalten verschiedener Ammoniaksalze zu ein- und derselben Erde einer genaueren Prüfung; wir werden uns indessen nicht hierauf beschränken, sondern in nächster Zeit auch das Verhalten der Ammoniakverbindungen gegen andere Erden, sowie auch das Verhalten von Kali, Natron und anderen Salzen studiren.

Die angewandte Erde ist ein magerer, auf lockerem Tuffkalk lagernder Kalkboden, mit Beimischung von sehr fein vertheiltem Sande und wenig Thon, aus dem Garten des Versuchsgehöfts. Wir hatten davon eine gröfsere, nach vorherigem Austrocknen bei Stubenwärme, durch Zerreiben und Sieben gemischte Probe in Vorrath genommen, welche im Herbst vorigen Jahres an drei verschiedenen Stellen des

Feldes ausgehoben war, nachdem dasselbe kurz vorher auf 18 Zoll (45 CM.) Tiefe und einige Wochen früher schon eimal auf 15 Zoll (35 CM.) mit dem Spaten durchgearbeitet war.

Die (von Stohmann ausgeführte) Analyse gab folgende Resultate :

Feuchtigkeit (bei 110° entweichend) . .	2,36
Organische Substanz und gebundenes Wasser .	4,46
In Salpetersäure löslich :	
Kohlensaurer Kalk	38,48
Kohlensaure Magnesia	0,77
Kieselsäure	0,82
Phosphorsäure	0,35
Eisenoxyd	0,42
Thonerde	0,57
Kali und Natron	0,10
Thon :	
Kieselsäure	4,99
Thonerde	2,68
Eisenoxyd	1,46
Kalkerde	0,14
Sand (reine Kieselsäure)	41,77
	99,37
Stickstoff	0,197

Von dieser Erde lösten sich in kohlensaurem Wasser 0,4695 Procent.

Diese Zahl wurde erhalten, indem 800 Grm. Erde mit 4 Liter mit Kohlensäure gesättigtem Wasser unter häufigem Umschütteln 14 Tage lang in Berührung blieben. Nach dieser Zeit wurden 3 Liter der Flüssigkeit abfiltrirt, in der Platinschale im Wasserbade zur Trockne verdampft und gewogen. Der Rückstand enthielt folgende anorganische Bestandtheile :

Kohlensaurer Kalk . .	0,3763
Kohlensaure Magnesia .	0,0289
Eisenoxyd und Thonerde .	0,0032
Kali und Natron . .	0,0040
Schwefelsäure . . .	0,0075
Chlor	0,0045
	0,4244

100 Grm. trockene Erde mit Wasser im Ueberschufs angefeuchtet, dann auf einem mit dem nassen Filter gewogenen Trichter abtropfen gelassen, hielten 51 bis 56 Grm. Wasser zurück.

Ein cylindrisches Litergefäfs von 4 Zoll (10 CM.) Durchmesser fafste 1032 Grm. trockene Erde, wenn man sie langsam in das Gefäfs hineinlaufen liefs; 1340 Grm., wenn man sie durch öfteres Aufstofsen des Mefsgefäfses fest zusammenschüttelte.

Bei den Absorptionsversuchen wurde eine gewogene Quantität Erde in einem durch eingeschliffenen Glasstöpsel zu verschliefsenden ausgetrockneten Cylinder mit einem abgemessenen Volum titrirter Flüssigkeit übergossen, tüchtig durchgeschüttelt und eine bestimmte Zeit, in der Regel 4, 24 oder 168 Stunden (1 Woche), unter öfter wiederholtem Umschütteln damit stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde der Inhalt des Cylinders auf ein trockenes, mit einer Glasplatte bedeckt gehaltenes Filter gebracht und das Filtrat in einem trockenen Kolben gesammelt. Abgemessene Quantitäten der filtrirten Flüssigkeit wurden dann zur Bestimmung ihres Gehalts an Ammoniak, an Chlor, Kalk, Magnesia u. s. w. verwandt. Das Ammoniak wurde durch Kochen mit Natronlauge und Auffangen der Dämpfe in titrirter Schwefelsäure bestimmt. Der des Schäumens wegen geräumig zu wählende Kochkolben ist durch eine Caoutchouckappe mit zwei Röhrenansätzen verschlossen, von denen der eine durch

einen Quetschhahn abgesperrt ist, der andere das untere Ende eines aufwärts gerichteten, zur Verhinderung des Ueberspritzens mit zwei Kugeln versehenen Glasrohrs umschliefst. An das nach abwärts gebogene obere Ende des Rohrs ist durch eine Caoutchoucröhre die behufs der Beseitigung der Gefahr des Zurücksteigens zweckmäfsig mit einer birnförmigen Erweiterung zu versehende Glasröhre befestigt, welche in die titrirte Schwefelsäure taucht. Letztere befindet sich in einem schräg liegenden Kolben und darf etwa nur den sechsten bis achten Theil desselben ausfüllen. Man überzeugt sich nach $^3/_4$- bis 1 stündigem Kochen von der Beendigung der Operation, indem man den Quetschhahn auf einen Augenblick öffnet und die Dämpfe gegen angefeuchtetes rothes Lackmuspapier strömen läfst.

Um den Grad der Genauigkeit beurtheilen zu können, den das Verfahren bietet, mögen folgende Versuchsresultate dienen :

10 CC. einer Lösung von Chlorammonium gaben :

I. 0,1112 Grm. NH_4Cl

II. 0,1115 „ „

100 CC. einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniak gaben :

1,2888 Grm. NH_4O, SO_3,

nach dem Verdünnen mit ihrem gleichen Volum Wasser :

0,644 Grm. NH_4O, SO_3,

nochmals zur Hälfte verdünnt :

0,322 Grm. NH_4O, SO_3.

100 CC. einer Lösung von salpetersaurem Ammoniak gaben :

1,600 Grm. NH_4O, NO_5,

nach der Verdünnung zur Hälfte :

0,8048 Grm. NH_4O, NO_5;

während eine Lösung von Chlorammonium, deren Gehalt an Salmiak (durch Bestimmung des Chlors mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten) in 20 CC. 0,21828 Grm. NH_4Cl betrug,

nach dem Schlösing'schen Verfahren folgende Zahlen lieferte :

Nach 48 Stunden	0,16838	Grm.	NH_4Cl
„ 108 „	0,1986	„	„
„ 183 „	0,21911	„	„

Zur Bestimmung des Chlors u. s. w. dienten die gewöhnlichen Methoden. Die Differenz des Gehalts der ursprünglichen Lösung gegen den Gehalt der mit Erde in Berührung gewesenen ergab die stattgehabten Veränderungen.

Beispielshalber :

50 Grm. Erde waren während 4 Stunden mit 100 CC. einer Lösung von salpetersaurem Ammoniak in Berührung gewesen, welche 0,17 Grm. Ammoniak enthielt. Von dem Filtrat wurden 50,5 CC. der Destillation mit Natronlauge unterworfen, wobei 30 CC. Schwefelsäure mit dem Titer 0,00786 SO_3 = 0,00334 NH_3 pro CC., vorgeschlagen waren. Nach beendigter Destillation wurden von der Schwefelsäure 10,4 CC. durch Natronlauge zurücktitrirt; die angewandten 50,5 CC. enthielten daher $(30 - 10,4) \times 0,00334 = 0,06546$ Grm. NH_3, oder 100 CC. Filtrat 0,1295 Grm. gegen ursprünglich 0,171. Somit hatten 50 Grm. Erde $0,171 - 0,1295 = 0,0415$ Grm., oder 0,083 Procent Ammoniak absorbirt.

Wir operirten auf diese Weise mit Lösungen verschiedener Stärke von Aetzammoniak, Salmiak, schwefelsaurem, salpetersaurem und phosphorsaurem Ammoniak ($2\,NH_4O$, HO, PO_5) und einer Mischung von Aetzammoniak und Salmiak zu gleichen Atomen. Die Filtrate liefsen selbst bei Anwendung eines Filtrats von gewöhnlichem Filtrirpapier, bei den *Salzlösungen* an Klarheit nichts zu wünschen, und waren bis auf das schwach gelblich gefärbte vom phosphorsauren Ammoniak farblos; trübe und dunkel gefärbt dagegen filtrirte das Aetzammoniak, es klärte sich indessen bei längerem Stehen durch Absetzen.

Die vorstehenden Zahlen sind mit einem *constanten* geringen Fehler behaftet. Als nämlich 100 CC. des nach 24stündigem Stehen erhaltenen Filtrats von 150 Grm. Erde und 300 CC. *destillirten Wassers* der Destillation mit Natronlauge unterworfen wurden, sank der Neutralisationspunkt der vorgeschlagenen 25 CC. Schwefelsäure (à 0,00339 Grm. NH_3 pro CC.) auf 24,65 CC. herab. In 100 CC. Filtrat waren also scheinbar oder wirklich 0,00118 Grm. NH_3 enthalten, wovon nach einer andern auf dieselbe Weise ausgeführten Bestimmung auf das destillirte Wasser 0,00017 Grm. zu rechnen sind *). 100 Grm. Erde hätten hiernach an 200 CC. destillirtes Wasser 0,002 Grm. NH_3 abgegeben und die durch 100 Grm. Erde absorbirte Quantität NH_3 betrüge 0,002 Grm. mehr, als die Tabelle besagt.

Einen entgegengesetzten Einfluſs auf das Resultat übt bei den Versuchen mit *Aetzammoniak* das Abdunsten desselben beim Filtriren. Langsam durch ein sechsfaches Filter gegeben, waren von 200 CC. Flüssigkeit an Ammoniak abgedunstet, wenn sie ursprünglich im Liter enthielt :

0,05 Atom	0,0054 Grm. NH_3
0,1 „	0,0034 „ „
0,2 „	0,024 „ „

Die Zahlen der Tabelle für die Absorption von Aetzammoniak würden daher nach Absatz der vorhin nachgewiesenen 0,002 Grm., um etwa 0,002 Grm. für 0,05 und 0,1-atomige Lösung und um 0,022 Grm. für 0,2atomige Lösung zu *vermindern* sein.

*) Für unsere jetzigen Zwecke genügte der durch obige Bestimmungen geführte Nachweis von der geringfügigen Bedeutung des etwaigen Ammoniakgehalts im wässerigen Auszug und im destillirten Wasser vollkommen.

Die von den beiden Beobachtern gefundenen Zahlen stimmen in der bei weitem gröfseren Mehrzahl der Fälle, wo es sich um schwächere Lösungen handelt, fast absolut überein; die bedeutenden Differenzen bei den stärkeren Lösungen sind wir noch nicht im Stande genügend zu erklären; vielleicht rühren sie davon her, dafs die gröfsere Concentration der Lösungen ein vollständiges Durchdringen erschwert. Wir werden für das Folgende einstweilen nur die schwächeren Lösungen berücksichtigen. In Bezug auf diese ergiebt sich :

1) Die Zeitdauer der Berührung ist ein ganz unwesentliches Moment; die Erde hat nach 168 Stunden nicht mehr Ammoniak absorbirt, als nach 4 Stunden; wir waren daher vollkommen berechtigt, die einzelnen Zahlen, ohne Rücksicht auf die Verschiedenheit der Zeit, zur Berechnung der in der Tabelle aufgeführten Durchschnittszahlen zu benutzen.

2) Die Erde absorbirt aus concentrirteren Lösungen eine *absolut* gröfsere Menge Ammoniak,

3) erschöpft dagegen die schwächeren *relativ* mehr, und zwar, mit Ausschlufs des phosphorsauren Ammoniaks, wenn die Lösung im Liter enthielt :

0,05 Atom um etwa $^1/_3$ ⎫
0,1 " " " $^1/_4$ ⎬ ihres Gehalts an Ammoniak.
0,2 " " " $^1/_6$ ⎭

Verhalten des Salmiaks, des schwefelsauren und salpetersauren Ammoniaks im Absorptionsprocesse.

Die fast vollständige Uebereinstimmung der Ammoniak-Absorption durch 100 Grm. Erde aus 0,05atomiger Lösung der verschiedenen Salze läfst die Vermuthung aufkommen, dafs die bei den stärkeren Lösungen auftretenden Differenzen vielleicht von geringerer Bedeutung sind, als man ihnen

auf den ersten Blick zuzugestehen sich veranlafst fühlt. Der gröfste Abstand der Mittelzahlen beträgt :

0,057 bis 0,054 bei 0,05 Atom
0,086 bis 0,071 „ 0,1 „
0,118 bis 0,106 „ 0,2 „

Es wäre denn gestattet, von Durchschnittszahlen auch hier Gebrauch zu machen. Wir haben dieselben in der letzten Horizontal-Columne der Tabelle aufgeführt und werfen die Frage auf : wie die betreffenden Werthe 0,055; 0,079; 0,110 mit den zwischen der Concentration der Lösungen bestehenden Verhältnissen 0,05 : 0,1 : 0,2 in Beziehung zu bringen sind.

Bei der quantitativen Bestimmung der in dem Filtrat neben Ammoniak enthaltenen Säuren und Basen wurden, auf 200 CC. berechnet, folgende Zahlen gefunden :

Salmiak.

$^1/_{20}$ Atom nach 7 tägigem Stehen :
0,186 Grm. CaO, CO_2, äquivalent mit 0,068 Grm. NH_3;
$^1/_5$ Atom nach 24 stündigem Stehen :
0,314 Grm. CaO, CO_2, äquivalent mit 0,107 Grm. NH_3;
$^1/_5$ Atom nach 7 tägigem Stehen :
0,329 Grm. CaO, CO_2, äquivalent mit 0,112 Grm. NH_3;
0,022 „ MgO, äquivalent mit 0,019 Grm. NH_3;
0,530 „ mit Schwefelsäure zur Trockne verdampfter Rückstand, in welchem qualitativ Spuren von Kieselsäure und Phosphorsäure nachgewiesen werden konnten, gegen 0,512 Grm., welche sich ergeben, wenn man die gefundenen Mengen CaO, CO_2 und MgO auf wasserfreies schwefelsaures Salz berechnet;

endlich 1,454 Grm. Chlor gegen 1,420 in der angewandten Salmiaklösung.

Salpetersaures Ammoniak.

1/10 Atom nach 24stündigem Stehen :

0,226 Grm. CaO, CO_2, äquivalent mit 0,077 Grm. NH_3.

Schwefelsaures Ammoniak.

1/10 Atom nach 24stündigem Stehen :

0,241 Grm. CaO, CO_2, äquivalent mit 0,082 Grm. NH_3;
0,800 „ SO_3 gegen 0,781 Grm. in der ursprünglichen Lösung.

Destillirtes Wasser.

200 CC. Wasser auf 100 Grm. Erde nach 24stündigem Stehen :

trockener Rückstand	0,053 Grm.
desgl. geglüht (mit Säuren stark aufbrausend)	0,039 „
CaO, CO_2	0,038 „

qualitativ nachgewiesene Spuren von SO_3, Cl, PO_5, MgO.

200 CC. Wasser mit 100 Grm. Erde nach 7tägigem Stehen :

trockener Rückstand	0,090 Grm.
geglühter „	0,060 „

Die Bestimmung des Kalkgehaltes war hier leider versäumt; er wird aber nach Analogie der vorhergehenden Zahlen etwa auf 0,058 Grm. CaO, CO_2 zu schätzen sein.

0,038 Grm. CaO, CO_2 sind äquivalent mit 0,015 Grm. MgO; 0,058 Grm. CaO, CO_2 mit 0,023 Grm. MgO. Der durch Wasser in Lösung übergeführte Kalk compensirt sich daher etwa mit den 0,022 Grm. MgO, welche in dem Filtrat der Salmiaklösung gefunden wurden.

Im Vorstehenden sind den für den Kalkgehalt des Filtrats ermittelten Zahlen sogleich die Aequivalente von NH_3 beigesetzt; man wird die letzteren den Zahlen der Tabelle sehr nahe stehend finden. Wir haben unter den übrigen Momenten, welche berücksichtigt werden müssen, wenn man sich über die Quantität basischer Körper, welche die Stelle

des aus der Lösung verschwundenen Ammoniaks eingenommen haben, genaueste Rechenschaft ablegen will, dem Gehalt an Alkalien, an Schwefelsäure, Chlor u. s. w. in dem wässerigen Auszuge bisher keine weitere Beachtung gewidmet, uns vielmehr darauf beschränkt, den Einfluſs zu ermitteln, welchen die Löslichkeit des kohlensauren Kalks in Ammoniaksalzen auf den Kalkgehalt des Filtrats ausübt.

Kohlensaurer Kalk, durch kohlensaures Ammoniak in der Siedehitze gefällt und vollständig ausgewaschen, wurde im verschlossenen Cylinder mit verschiedenen Lösungen im Verhältniſs von 10 Grm. auf 100 CC. zusammengebracht. Der in 100 CC. durch oxalsaures Ammoniak ausgeschiedene kohlensaure Kalk betrug bei Anwendung von

destillirtem Wasser		nach 24 Stunden	. .	0,002 Grm.
1/20	Atom Salmiak	„ „ „	. .	0,016 „
1/10	„ „	„ „ „	. .	0,022 „
1/5	„ „	„ „ „	. .	0,031 „
1/2	„ „	„ „ „	. .	0,0475 „
1/2	„ „	„ 168 „	. .	0,043 „
1/5	„ salpetersaurem Ammoniak	nach 24 Stunden		0,027 „
1/5	„ „	„ „ 168 „		0,028 „
1/20	„ schwefelsaurem	„ „ 24 „		0,015 „
1/10	„ „	„ „ „ „		0,021 „
1/5	„ „	„ „ „ „		0,026 „

Schlämmkreide nach demselben Verfahren :

1/20	Atom Salmiak	nach 24 Stunden	. .	0,021 Grm.
1/5	„ „	„ „ „	. .	0,033 „

Es würde hiernach, vorausgesetzt, daſs der tuffartige Kalk unserer Gartenerde denselben Grad der Löslichkeit besitzt, wie der präcipitirte Kalk oder die Schlämmkreide, von dem Kalkgehalt der 200 CC. Absorptions-Filtrat auf die lösende Kraft der Ammoniaksalze zu rechnen sein (das Doppelte der vorstehenden Zahlen) :

bei 1/20 Atom 0,030 bis 0,042 Grm. CaO, CO_2 = 0,010 bis 0,014 Grm. NH_3;

bei 1/10 Atom 0,042 bis 0,044 Grm. CaO, CO_2 = 0,014 bis 0,015 Grm. NH_3;

bei 1/5 Atom 0,052 bis 0,066 Grm. CaO, CO_2 = 0,018 bis 0,022 Grm. NH_3.

Worauf wir für jetzt die Aufmerksamkeit besonders leiten möchten, ist :

a) dafs die Lösungen der Ammoniaksalze bei 168stündiger Einwirkung nicht mehr kohlensauren Kalk löslich gemacht haben, als bei 24stündiger Berührung; dafs man es mithin bei dieser Reaction mit einer *einfachen Lösung* zu thun hat, denn wirkten die Ammoniaksalzlösungen wie in der Siedehitze, so auch in der Kälte als schwache Säuren, so würde sich der Einflufs der Zeit durch wachsenden Gehalt an Kalk in der Lösung bemerklich machen.

b) Die unverkennbare Beziehung zwischen der Löslichkeit des kohlensauren Kalks und der Ammoniakabsorption bei verschiedener Concentration der Lösungen.

Titer der Lösungen, ausgedrückt in Atomen pro Liter	1/20	1/10	1/5	1/2
		Chlorammonium :		
Löslichkeitsverhältnisse des kohlensauren Kalks	0,016	0,022	0,031	0,045
	1 :	1,375 :	1,94	: 2,81.
		Schwefelsaures Ammoniak :		
	0,015	0,021	0,026	—
	1 :	1,40 :	1,73	—
Von Gartenerde wird Ammoniak absorbirt aus :				
		Chlorammonium :		
	0,0545	0,071	0,107	—
	1 :	1,30 :	1,96	—

Titre der Lösungen ausgedrückt in Atomen pro Liter	1/20		1/10		1/5	1/2
Schwefelsaurem Ammoniak:						
	0,057		0,086		0,118	—
	1	:	1,51	:	2,07	—
Chlorammonium, schwefelsaurem und salpetersaurem Ammoniak im Durchschnitt:						
	0,055		0,079		0,110	—
	1	:	1,43	:	2,00	—
			1	:	1,40	—

Die in mehreren Fällen auffällige Uebereinstimmung der Verhältnifszahlen fordert zu weiterer Forschung dringend auf.

Ammoniakabsorption aus Lösungen von Aetzammoniak, phosphorsaurem Ammoniak und Mischungen von Aetzammoniak und Chlorammonium.

Bestimmungen des Kalkgehalts im Filtrat von Aetzammoniak unterblieben wegen der trüben Beschaffenheit desselben, wurden dagegen in dem klaren Filtrat, welches bei Zusatz von Salmiak zur Aetzammoniaklösung erhalten wurde, ausgeführt.

100 Grm. Erde mit 200 CC. einer Lösung, welche im Liter 0,05 Atom Salmiak und 0,05 Atom Aetzammoniak, zusammen daher 0,1 Atom Ammoniak enthielt, 24 Stunden lang stehen gelassen. Auf 200 CC. berechnet wurde in dem Filtrat gefunden:

0,105 Grm. CaO, CO_2
0,008 „ MgO.

Dem Salmiakgehalt von 0,05 Atom entspricht nach Früherem ein Kalkgehalt des Filtrats von 0,186 Grm., fast das Doppelte der hier gefundenen Menge 0,105.

Zur Bestimmung des im Ganzen und des als Aetzammoniak absorbirten NH_3 wurde ein Theil des Filtrats mit

Natronlauge destillirt, ein anderer direct mit titrirter Schwefelsäure neutralisirt. Danach hatten 100 Grm. Erde im Ganzen 0,089 Grm. NH_3 und hiervon 0,055 Grm. (die schwach alkalische Reaction des Wasserauszuges der Erde aufser Acht gelassen) aus dem Aetzammoniak der Mischung aufgenommen. Die Differenz 0,089 — 0,055 = 0,034 ist äquivalent mit 0,100 CaO, CO_2, also dem im Filtrat gefundenen 0,105 Grm. sehr nahe kommend.

In einem andern Versuch mit der doppelten Quantität gemischter Flüssigkeit von doppelter Stärke auf 100 Grm. Erde (400 CC. mit dem Titer $^1/_5$ Atom NH_3, wovon die Hälfte in Salmiak, die Hälfte in Aetzammoniak) hatte die Erde im Ganzen 0,146 Grm. NH_3 und davon 0,093 aus dem Aetzammoniak absorbirt.

Bei der Einwirkung der Erde auf ein Gemisch von Aetzammoniak und Chlorammonium gehen daher zwei Reactionen neben einander vor sich; der Gesammteffect scheint derselbe zu sein, wie der in einer Lösung von Aetzammoniak, welche im Liter eben so viel Ammoniak enthält, als der Salmiak und das Aetzammoniak zusammen genommen.

Keine Spur von Kalk findet sich in dem Filtrat, welches bei den Absorptionsversuchen mit neutralem phosphorsaurem Ammoniak erhalten wird. Die Absorption beschränkt sich nicht auf das Ammoniak, sondern erstreckt sich in bedeutendem Grade auch auf die Phosphorsäure. Der Ueberschufs der letzteren konnte in den Filtraten durch directen Zusatz von Chlormagnesium - Ammonium und Ammoniak bestimmt werden. Im Nachstehenden sind die zusammengehörenden Resultate für Absorption von Phosphorsäure und Ammoniak zusammengestellt.

100 Grm. Erde absorbirte aus 200 CC. Lösung :

Wenn die Lösung enthielt :	nach Stunden	Phosphor-säure Grm.	Ammoniak Grm.
im Liter 0,01 Atom PO_5 u. 0,02 „ NH_3	6	0,072	0,042
in 200 CC. 0,144 Grm. PO_5 u. 0,068 „ NH_3	6	0,072	0,024?
im Liter 0,05 Atom PO_5 u. 0,10 „ NH_3 in 200 CC. 0,720 Grm. PO_5 u. 0,340 „ NH_3	2½	0,288	0,136
	2½	0,212	0,140
	4	—	0,136
	6	0,244	0,136
	24	0,280	0,150
	24	0,268	0,144
	24	0,208	0,144
		Im Mittel	0,141
im Liter 0,1 Atom PO_5 u. 0,2 „ NH_3 in 200 CC. 1,440 Grm. PO_5 u. 0,680 „ NH_3	2½	0,304	0,188
	4	0,360	0,202
	6	0,396	0,208
	24	0,420	0,205
	24	0,428	—
	24	0,364	0,205
	168	0,534	0,226
		Im Mittel	0,206.

Namentlich die Zahlen für Phosphorsäure differiren bei weitem erheblicher als in den früher beschriebenen Versuchen, annähernd jedoch in den meisten Fällen stehen Ammoniak und Phosphorsäure in demselben Verhältnifs wie in der ursprünglichen Lösung. Die von 100 Grm. Erde absorbirte Ammoniakmenge ist die $1^1/_2$- bis 2-fache der früher für Aetzammoniak, Salmiak u. s. w. bei gleichem Ammoniaktiter gefundene. Bis zu einem bestimmten Grade hat daher offenbar in diesem Falle die Phosphorsäureabsorption die

Ammoniakabsorption bedingt *). Letztere verhält sich bei den Lösungen vom 0,1- bis 0,2atomigen Titer wie 0,141 : 0,206 = 1 : 1,46, daher fast eben so wie bei den übrigen Ammoniaksalzen.

2. *Abhängigkeit der Ammoniakabsorption von der Masse der Lösung.*

Wir haben in dieser Beziehung bisher nur Versuche mit 400 CC. Lösung, also dem *Doppelten* der gewöhnlich angewandten Menge, auf 100 CC. Erde angestellt.

Salmiaklösung.

$^1/_5$ Atom im Liter. 100 Grm. Erde hatten nach 24stündiger Berührung mit 400 CC. Lösung 0,134 Grm. NH_3 aufgenommen, gegen 0,112 Grm. nach eben so langer Berührung mit 200 CC. Die Zahlen 0,112 und 0,134 verhalten sich wie 1 : 1,196.

Salpetersaures Ammoniak.

$^1/_{10}$ Atom im Liter. 5 Stunden. 100 Grm. Erde absorbirten NH_3 in Berührung mit

200 CC.	0,083 Grm.
400 „	0,100 „

in dem Verhältnifs wie 1 : 1,21.

---

*) In den Compt. rend. vom 1. Februar 1858 theilt P. Thénard mit, dafs nach seinen Untersuchungen die Phosphorsäure im Boden stets an Eisenoxyd oder Thonerde gebunden vorkommt. Bringt man phosphorsauren Kalk in kohlensäurehaltiger wässeriger Lösung mit dem Hydrat von Eisenoxyd oder Thonerde oder mit Ackererde in Berührung, so ist nach einiger Zeit keine Spur von Phosphorsäure mehr in der Lösung enthalten. Nach den obigen Resultaten mufs angenommen werden, dafs bei der Behandlung der Erde mit Phosphorsäure in der Form von phosphorsaurem Ammoniak auch ein Theil des Ammoniaks in die unlösliche Verbindung eintritt. Der Verfasser giebt ferner an, dafs bei Einwirkung von löslichem Kalksilicat auf phosphorsaure Sesquioxyde eine Bildung von löslichem phosphorsaurem Kalk, jedoch nur momentan stattfindet.

Mischung von Salmiak und Aetzammoniak.

$^1/_{10}$ Atom Salmiak + $^1/_{10}$ Atom Aetzammoniak, zusammen $^1/_5$ Atom NH_3 im Liter. Ammoniakabsorption nach 24 Stunden :

200 CC.	0,118 Grm.
400 „	0,146 „

in dem Verhältnifs von 1 : 1,23.

Erde mit einem relativ gröfseren Volumen Lösung zusammengebracht, absorbirt daher, wie auch aus concentrirterer Lösung, eine gröfsere Menge Ammoniak, und zwar, nach den obigen einander sehr nahe stehenden Zahlen, um ein Fünftel mehr, wenn das Volumen der Flüssigkeit verdoppelt wird.

3. *Einflufs des Wassers auf mit Ammoniak gesättigte Erden.*

Da die Erden aus schwächeren Lösungen eine geringere Quantität Ammoniak absorbiren, als aus stärkeren Lösungen, so lag es nahe, das Verhalten der durch concentrirtere Lösungen gesättigten Erde bei allmäligem Zusatz von Wasser zur ursprünglichen Flüssigkeit einer Prüfung zu unterziehen.

100 Grm. Erde wurden mit 200 CC. Salmiaklösung, welche 2,182 Grm. NH_4Cl = 0,693 Grm. NH_3 ($^1/_5$ Atom im Liter) enthielten, 24 Stunden im verschlossenen Cylinder stehen gelassen, von der überstehenden, fast vollständig klaren Flüssigkeit 100 CC. (die Hälfte des ursprünglich angewandten Volums) abgehoben, an ihrer Stelle 100 CC. destillirtes Wasser zugesetzt und durch kräftiges Schütteln mit dem Zurückbleibenden vermischt. 100 CC. der abgehobenen und filtrirten Flüssigkeit gaben mit Natronlauge destillirt 0,2903 Grm. NH_3 = 0,581 Grm. pro 200 CC., es waren daher von der Erde absorbirt 0,693 — 0,581 = 0,112 Grm.

NH_3. Nach 24 Stunden wurden von dem durch Absetzen geklärten Inhalt des Cylinders wieder 100 CC. abgehoben, filtrirt und der Destillation unterworfen, wobei der Ammoniakgehalt zu 0,150 Grm. = 0,300 Grm. pro 200 CC. gefunden wurde. Derselbe hätte, wenn der Zusatz von Wasser ohne Einflufs auf die Erde geblieben wäre, 0,2905 Grm. betragen sollen; es war daher aus der Erde in Lösung übergegangen 0,300 — 0,290 = 0,010 Grm. NH_3. — Bei in gleicher Weise fortgesetztem Abheben von 100 CC., Auffüllen mit Wasser u. s. w. ergab sich ein fortschreitender Ammoniakverlust der Erde von :

	0,009	Grm.
	0,014	„
	0,011	„
	0,009	„
zusammen mit obigen	0,010	„
	0,053	Grm.

Die Flüssigkeit enthielt nach dem fünften und letzten Auffüllen 0,036 Grm.*) NH_3 pro 200 CC. (etwa $^1/_{100}$ Atom im Liter), während sie ohne die stattgehabte Veränderung enthalten haben würde $\frac{0,581}{2 \times 2 \times 2 \times 2 \times 2} = 0,016$ Grm. NH_3.

In einem andern Versuch wurden auf 100 Grm. Erde 400 CC. Salmiaklösung von $^1/_5$ Atom im Liter angewandt und weiter behandelt (Abheben zur Hälfte u. s. w.) wie vorhin. Absorbirt waren aus der ursprünglichen Lösung 0,134 Grm. Ammoniak; der Ammoniakgehalt der Lösung nahm successive zu um

*) Aus obigen Zahlen für den Ammoniakverlust berechnet sich 0,0378 Grm.; die Differenz rührt von der Abkürzung der letzten Decimalstellen her.

	0,012 Grm.
	0,012 „
	0,010 „
	0.009 „
zusammen	0,043 Grm.

gegen 0,044 Grm. bei den vier ersten Auffüllungen des vorigen Versuchs.

Mit 200 CC. einer Salmiaklösung von $^1/_{10}$ Atom im Liter direct zusammengebracht absorbiren 100 Grm. Erde nach der früheren Tabelle durchschnittlich 0,071 Grm. NH_3. Annähernd gleichen Titer, bei gleichem Verhältnifs von Erde zur Lösung, hatte die Flüssigkeit in dem ersten der eben beschriebenen Versuche nach dem erstmaligen Auffüllen mit Wasser, während sie ursprünglich $^1/_5$ Atom pro Liter enthielt, welchem Titer eine durchschnittliche Ammoniakabsorption von 0,107 Procent der Erde entspricht. Die Verdünnung von $^1/_5$ Atom auf $^1/_{10}$ Atom hat einen Ammoniakverlust der Erde von nur 0,010 Grm. zur Folge gehabt, während die Zahlen für $^1/_5$- und $^1/_{10}$atomige Lösungen um $0,107 - 0,071 = 0,036$ differiren.

Der Widerstand, den die Erde dem Verlust an einmal absorbirtem Ammoniak entgegensetzt, ist daher intensiver als die Kraft, mit der sie dasselbe absorbirt.

Aus unseren Versuchen folgt :

1) Die Beobachtungen von Way bestätigend : um bei dem von uns angewandten Verfahren vergleichbare Resultate zu erhalten, ist auf dieselbe Quantität Erde eine und dieselbe Quantität Salzlösung von ein und derselben Concentration anzuwenden; so lange nicht

2) die angedeuteten arithmetischen Beziehungen zwischen Concentration resp. Volumen der Lösungen und Absorptions-

Coëfficient durch weitere Forschungen als ein allgemeines Gesetz nachgewiesen sind.

Wir empfehlen bis dahin eine Concentration der Lösungen von $^1/_{10}$ Atom im Liter, theils des einfachen Verhältnisses wegen, theils wegen der dabei erzielten Uebereinstimmung in den Resultaten der einzelnen Versuche. Wir empfehlen ferner, um für alle Fälle gesichert zu sein, auf 100 Grm. der bei Stubenwärme vollständig ausgetrockneten Erde 400 CC. Absorptionsflüssigkeit anzuwenden, da wir uns durch einige gelegentliche Versuche überzeugt haben, dafs 200 CC. nicht bei allen Erdarten ausreichen, um ein genügendes Quantum Filtrat rasch zu erhalten.

Schliefslich können wir nicht unterlassen, auf einige andere Punkte hinzudeuten, die mit der Aufgabe, die wir uns zunächst für unsere Versuche gestellt hatten, nur in indirectem Zusammenhange stehen.

3) Bereits im Jahre 1855 hat Herr v. Liebig darauf aufmerksam gemacht, dafs die Absorptionserscheinungen der Ackererde sich nicht überall durch chemische Zersetzungen nach den Regeln der Affinität erklären lassen. Die Resultate unserer Versuche mit Mischung von Salmiak und Aetzammoniak, sowie mit phosphorsaurem Ammoniak, dienen zur weiteren Stütze dieser Ansicht. Die richtige Erklärung aufzusuchen wird eine um so interessantere Aufgabe, wenn es sich bestätigt, — worauf unsere nächsten Arbeiten gerichtet sein werden —, dafs auch für andere Salze und für andere Erden bestimmte Beziehungen zwischen Absorption und Löslichkeitsverhältnissen bestehen.

4) Da Ackererde gegen stärkere Lösungen ein stärkeres Absorptionsvermögen zeigt, so kommt, um die Tiefe zu reguliren, bis zu welcher ein in flüssiger Form angewandtes Dungmittel in den Boden eindringen soll, auch die Concentration der Lösung in Betracht.

5) Mit Ammoniak gesättigte Erde giebt an Wasser eine Quantität Ammoniak = $^{1}/_{20000}$ ab, während der Gehalt des Drainwassers nach Way pro maximo nur etwa ein Viermilliontel (0,018 Grain in 70000 Grains = 1 Gallone) beträgt. Denkt man sich die oberste Schichte der Ackerkrume mit Ammoniak gesättigt, so wird bei eintretendem Niederschlag momentan wenigstens eine gröfsere Quantität Ammoniak in Lösung übergeführt, durch die tieferen Erdschichten bald jedoch wieder gebunden. (Vergl. die in der Note S. 169 erwähnten Beobachtungen Thénard's über phosphorsauren Kalk.)

Ueber die Umwandlung der Essigsäure zu Methylalkohol;

nach *C. Friedel* *).

Man hat in der neueren Zeit die Acetone als zwei verschiedene Atomgruppen einschliefsend, das gewöhnliche Aceton (der Essigsäure) z. B. als $\frac{C_4H_3O_2}{C_2H_3}$ betrachtet. Als einen Beweis für die Richtigkeit dieser Betrachtungsweise und zugleich als ein Verfahren, von der Essigsäure aus, nach vorgängiger Darstellung von Aceton aus derselben, Methylalkohol darzustellen, führt Friedel folgende Ergebnisse seiner Untersuchungen an.

Chlorwasserstoffsäure wirkt unter gewöhnlichen Umständen auf Aceton fast gar nicht ein; doch wird sie in

*) Compt. rend. XLVI, 1165

beträchtlicher Menge von demselben gelöst. Schmilzt man diese Lösung in einen Kolben von starkem Glase ein und erhitzt sie während 8 bis 10 Stunden im Wasserbade, so scheidet sie sich in zwei Schichten. Bei dem Oeffnen des Kolbens entweicht, wenn derselbe nicht mittelst Eis abgekühlt war, ein Gas, welches als Chlormethyl erkannt wurde; in der rückständigen Flüssigkeit ist, neben etwas unzersetzt gebliebenem Aceton, Essigsäure enthalten (das mit letzterer dargestellte Silbersalz ergab 64,31 pC. Silber; die theoretische Menge ist 64,66 pC.). Die Zersetzung des Acetons geht hier vor sich entsprechend der Gleichung :

$$2\ C_6H_6O_2 + 4\ HCl = C_4H_4O_4 + 4\ C_2H_3Cl.$$

Jodwasserstoffgas wirkt, wenn in Aceton geleitet, schon bei gewöhnlicher Temperatur auf dasselbe ein; sobald die Flüssigkeit mit Jodwasserstoffdämpfen gesättigt ist, kann man sie destilliren; bei 43 bis 45° geht Jodmethyl über, während Essigsäure im Rückstand bleibt. Das so dargestellte Jodmethyl enthält noch Aceton beigemischt, von welchem es sich nur schwierig befreien läfst. Durch Erhitzen desselben mit oxalsaurem Silber in einem zugeschmolzenen Gefäfse wurde es zu oxalsaurem Methyl umgewandelt, das zwischen 160 und 166° siedete, in schönen Blättern krystallisirte, 40,72 pC. Kohlenstoff und 5,34 Wasserstoff ergab (berechnet 40,67 und 5,07 pC.) und mit Kali zersetzt Holzgeist lieferte, welcher zwischen 65 und 69° siedete und nach dem Entwässern 37,31 pC. Kohlenstoff und 12,59 Wasserstoff ergab (berechnet 37,50 und 12,50 pC.). — Jodmethyl und Essigsäure sind bei dieser Zersetzung des Acetons die einzigen sich bildenden Producte.

Phosphorjodür wirkt auf wässeriges Aceton wie Jodwasserstoffsäure ein; als das sicherste Verfahren, die angegebene Zersetzung des Acetons zu bewirken, empfiehlt Friedel, Aceton mit concentrirter wässeriger Jodwasserstoffsäure in verschlossenem Gefäfse zu erhitzen.

Ueber das Murexid;

von *Fr. Beilstein.*

Bekanntlich betrachteten Liebig und Wöhler in ihrer classischen Arbeit: „über die Natur der Harnsäure" *) den von Scheele zuerst beobachteten und von Prout für purpursaures Ammoniak gehaltenen Körper nicht als ein einfaches Ammoniaksalz, sondern suchten zu zeigen, dafs sich derselbe nur mit den Amiden vergleichen lasse. Sie fanden seine Zusammensetzung zu $C_{12}H_6N_5O_8$, bemerkten aber, dafs es mehrere Formeln gebe, welche das durchaus anomale Verhalten desselben bei der Zersetzung durch Säuren oder Alkalien erklären. Sie gaben der obigen den Vorzug, da sie unmittelbar aus ihren Analysen abgeleitet ist. Wegen der amidartigen Natur des Körpers gaben sie ihm den Namen Murexid; doch vermutheten Liebig und Wöhler, wegen der zahlreichen Zersetzungsproducte könne das Murexid kein einfaches Amid sein, sondern müsse eine Verbindung mehrerer sein. Bald darauf erschien eine Untersuchung von Fritzsche **), welcher Prout's Ansichten vertheidigte, mehrere purpursaure Salze durch doppelte Zersetzung darstellte, die alle eine gleiche ausgezeichnete Farbe besafsen. Er fand die Zusammensetzung des purpursauren Ammoniaks zu $C_{16}N_6H_8O_{11}$. Die Frage über die Natur des Murexids wäre also eine entschiedene gewesen, wenn sich nicht in Fritzsche's Formeln einige Abnormitäten gezeigt hätten. So führten die Analysen des Silbersalzes im Vergleich mit

---

*) Diese Annalen XXVI, 241.

**) Bulletin de l'Acad. de St. Petersbourg. Tom. V, p. 161.

denen des Kali- und Ammoniaksalzes zu der Annahme eines Atoms chemisch gebundenen Wassers :

purpursaures	Silberoxyd	$C_{16}N_5H_4O_{10}$, AgO + HO
„	Kali	$C_{16}N_5H_4O_{10}$, KO
„	Ammoniak	$C_{16}N_5H_4O_{10}$, NH_4O.

Diese Formeln beziehen sich auf die bei 100⁰ getrocknete Substanz, das Kalisalz wurde bei 300⁰ getrocknet. Aus dem Silbersalze konnte aber selbst beim Erhitzen bis zu 250⁰ kein Wasser ausgetrieben werden. Es war also hier der abnorme Fall eingetreten, dafs aus einem wasserfreien Ammoniaksalze durch doppelte Zersetzung ein wasserhaltiges Silbersalz erhalten wurde, ein Umstand, der um so auffallender war, als gerade die Silbersalze wasserfrei zu sein pflegen.

Liebig*) widersprach dieser Ansicht. Er hob hervor, dafs gegen die Salznatur des Körpers seine Entstehung aus einem Körper spreche, der kein Ammoniak enthält, ohne Zuthun von Ammoniak, nämlich aus Uramil mit Silber- oder Quecksilberoxyd, ferner dafs Murexid durch Schwefelwasserstoff zersetzt werde, ohne dafs sich unter den Zersetzungsproducten Schwefelammonium nachweisen liefse; ferner, dafs aus einem wasserfreien Ammoniaksalz ein wasserhaltiges Silbersalz entstünde. Liebig bemerkte jedoch noch, dafs er und Wöhler vor der Publikation ihrer Arbeit Chevreul dieselbe Formel mitgetheilt hätten, zu der Fritzsche gekommen wäre, und sie hätten der andern Formel nur defshalb den Vorzug gegeben, weil sie Licht über die Entstehungsweise des Körpers darbot.

Diese widersprechenden Resultate über das purpursaure Ammoniak und verwandte Verbindungen forderten L. Gmelin**) auf, sie mit einander und mit seiner Kerntheorie in Einklang

*) Diese Annalen XXXIII, 120.

**) Siehe dessen Handbuch Bd. V, S. 320.

zu bringen und Formeln für die Verbindungen aufzufinden, die von den Analysen jener ausgezeichneten Forscher möglichst wenig abweichen und durch welche die Umwandlungen jener Verbindungen durch Gleichungen vollständig erklärt werden könnten. Aber die von ihm als die wahrscheinlichsten betrachteten Formeln erheischten, dafs sich das Alloxantin mit dem Ammoniak vollständig zu Murexid verbinde. Der Versuch gelang vollkommen durch Ueberleiten von Ammoniak über im Wasserbade erhitztes Alloxantin. Gmelin sah diesen Versuch als entscheidend an und gab folgende Formeln : Alloxantin = $C_{16}N_4H_4O_{14} + 6\ HO$, Purpursäure = $C_{16}N_5H_5O_{12}$, Murexid = $C_{16}N_6H_8O_{12}$, Murexan = $C_{16}N_5H_7O_{12}$. Das Murexid betrachtete er also nach Fritzsche's Vorgang als purpursaures Ammoniak.

Viele Chemiker, worunter Gerhardt*), adoptirten die obige Ansicht; doch blieb dennoch die Frage über die Zusammensetzung und Constitution des Murexids zweifelhaft, da es an analytischen Beweisen der Gmelin'schen Ansicht fehlte und überdiefs Liebig's Einwürfe nicht beseitigt waren. Zu diesem Zwecke unternahm ich eine Untersuchung der in Rede stehenden Körper. Die sicherste Methode zur Darstellung des Murexids ist die aus Uramil mit Quecksilberoxyd. Sie hat das Unangenehme, dafs sie das nur auf Umwegen darstellbare Uramil erfordert, aber man hat das Erscheinen des Murexids ganz in seiner Gewalt und bekommt es in reichlicherem Mafse und sicherer, als nach den gewöhnlichen Methoden aus Alloxan und Alloxantin. Ich nehme 4 Theile Uramil auf 3 Theile Quecksilberoxyd, während Liebig und Wöhler gleiche Theile nehmen. Die Ausbeute ist eine etwas gröfsere, da die Oxydation nicht so weit fortschreitet.

*) Siehe dessen Traité etc. Tom. I, p. 519.

Gmelin's schon oben angegebene Bereitungsweise dürfte wohl die allersicherste und die reichste Ausbeute sein, nur mufs man das Ammoniak sehr lange einwirken lassen und die Masse öfter feinreiben, weil sonst zu viel unzersetztes Alloxantin übrig bleibt, welches sich nur äufserst schwierig vom gebildeten Murexid trennen läfst.

Fritzsche's Vorschrift, zu einer dem Siedepunkt nahen Lösung von Alloxan tropfenweise kohlensaures Ammoniak zuzusetzen, bis die sich immer tiefer purpurn färbende Flüssigkeit schwach nach Ammoniak rieche, möchte auf dem Umstande beruhen, dafs durch das Kochen der Alloxanlösung dieses theilweise in Alloxantin übergeht, denn mit reinem Alloxan konnte es mir eben so wenig wie Gmelin gelingen, Murexid zu erzeugen. Die Methoden, direct aus der Harnsäure Murexid zu bilden, sind alle unsicher und liefern dasselbe in sehr veränderlicher Menge.

Das zu meinen Analysen dienende Murexid stellte ich mir aus Uramil und Quecksilberoxyd nach der oben angegebenen Vorschrift dar. Es erwies sich unter dem Mikroscop als durchweg homogen und frei von rothen flockigen Beimengungen.

0,3254 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,0911 Grm. Wasser und 0,4081 Kohlensäure.

0,1448 Grm. bei 100° getrocknet, von einer andern Darstellung, lieferten 0,6997 Platinsalmiak. Daraus ergiebt sich :

	berechnet	gefunden	Fritzsche gefunden
C_{16}	33,80	34,18	34,91
N_6	29,58	30,35	30,79
H_8	2,82	3,11	2,83
O_{12}	33,80	32,36	31,47
	100,00	100,00	100,00.

Liebig und Wöhler hatten gefunden :

C_{12}	34,08
N_5	32,90
H_6	3,00
O_8	30,02
	100,00.

Wie man sieht, stimmt meine Analyse sehr nahe mit der Fritzsche'schen überein, so dafs wohl jetzt über die Zusammensetzung des Murexids kein Zweifel mehr sein kann. Meine Analyse stimmt im Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt besser mit der von Gmelin corrigirten Formel. Diese Correction der Fritzsche'schen Formel beruht blofs in einem Atom Sauerstoff, welches Gmelin der Formel hinzufügte. Dafs das Murexid wirklich 12 Atome Sauerstoff enthält, folgt mit Nothwendigkeit nicht nur aus der Zusammensetzung der übrigen purpursauren Salze, sondern auch aus seinen Zersetzungen und Entstehungsweisen, namentlich Gmelin's Versuch :

$$\underset{\text{Alloxantin}}{C_{16}H_4N_4O_{14}} + 2\ NH_3 = \underset{\text{Murexid.}}{C_{16}N_6H_8O_{12}} + 2\ HO$$

Liebig und Wöhler's Analysen weichen nur im Stickstoffgehalt beträchtlich von dieser Zusammensetzung ab. Sie bedienten sich zur Stickstoffbestimmung des qualitativen Verfahrens, bemerkten aber, dafs es schwer hielt, ein von Stickoxyd völlig freies Gasgemenge zu erhalten. Fritzsche bestimmte den Stickstoff direct. Ich bestimmte ihn durch Glühen mit Natronkalk, indem ich der Substanz etwas Zucker zumischte.

Das Murexid hat 2 Atome Krystallwasser, welche es aber, wie schon Kodweifs bemerkt, theilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur verliert. Eine Portion, die ich etwa 14 Tage im Exsiccator über Schwefelsäure hatte stehen lassen, hatte vollständig ihr Krystallwasser verloren.

Nachdem die Zusammensetzung des Murexids festgestellt war, blieb noch die Untersuchung über die Constitution desselben übrig. Wäre das Murexid ein Amid, so müfste es mit Wasser eingeschlossen und längere Zeit erhitzt das correspondirende Ammoniaksalz liefern. Ein solcher Versuch ist schon vor längerer Zeit von Wöhler ausgeführt worden. Er ergab aber, dafs man auf diesem Wege zu keinem entscheidenden Resultate kommen könne, indem die entstandenen Zersetzungsproducte sich wieder weiter zersetzt hatten. Es blieb also nur übrig, etwaige andere purpursaure Salze zu untersuchen. Gegen die Amidnatur des Murexids spricht auch noch folgender sehr einfacher und schon von Gmelin hervorgehobener Versuch, den ich ebenfalls bestätigt gefunden habe. Uebergiefst man nämlich Murexid mit Kalilauge, so entwickelt es *schon in der Kälte* Ammoniak, was bekanntlich die characteristische Eigenschaft eines jeden Ammoniaksalzes ist, bei den Amiden aber erst beim Erwärmen erfolgt.

Die Bildung des Murexids aus Uramil und Quecksilberoxyd erklärt sich einfach durch

$$2\ C_8N_3H_5O_6 + 2\ O = C_{16}N_6H_8O_{12} + 2\ HO.$$

Liebig und Wöhler fanden in der Flüssigkeit, aus der sich das Murexid abgesetzt hatte, die Reactionen der Alloxansäure (oder des Alloxans), und da sie vermutheten, dafs diese freie Säure von Einflufs auf das gebildete Murexid sein müsse, so setzten sie der Flüssigkeit, während der Operation, von Zeit zu Zeit etwas Ammoniak zu. Die Ausbeute an Murexid war dadurch wirklich eine gröfsere. Gmelin vermuthete, das Ammoniak erschwere das Ueberschreiten der Oxydation; ich glaube aber, dafs das Ammoniak den Nutzen haben kann, einen Theil des Uramils zu lösen und auf diese Weise innigere Vermischung desselben mit dem Metalloxyd zu bewirken.

Ehe ich versuchen will, auch die Hauptzersetzungen des Murexids durch Gleichungen deutlich zu machen, will ich die Constitution desselben näher bestimmen. ***Das Murexid ist nicht, wie man bisher glaubte, ein neutrales, sondern ist ein saures Salz.*** Unter dieser Voraussetzung nämlich erklären sich die scheinbaren Anomalieen des Ammoniaksalzes sehr leicht, denn das Murexid enthält hiernach noch ein Atom basisches Wasser, welches es aber beim Erhitzen nicht ohne Zersetzung verliert. Beim Kalisalz hat aber Fritzsche dieses Wasseratom durch Erhitzen auf 300° ausgetrieben. Es sind demgemäfs die daraus auf gewöhnliche Art dargestellten purpursauren Salze nicht neutrale, sondern saure. Die erhaltenen basischen erweisen sich demnach als neutrale. Schon Prout bemerkt, dafs die von ihm analysirten Salze auf 1 Atom Basis 2 Atome Säure zu enthalten schienen. Mit der Annahme eines sauren Salzes stimmt auch die Erfahrung überein, nach der man bei der Bereitung des Murexids einen Ueberschufs an Ammoniak sorgfältig zu vermeiden hat, indem dadurch das gebildete Murexid sehr leicht zerstört wird.

Die Zersetzung des Murexids durch Säuren erklären Liebig und Wöhler durch

$$2\ \underbrace{C_{12}N_5H_6O_8}_{\text{Murexid}} + 11\ HO = \underbrace{C_8N_2H_4O_{10}}_{\text{Alloxan}} + \underbrace{C_8N_2H_5O_{10}}_{\text{Alloxantin}}$$

$$+ \underbrace{C_6N_2H_4O_5}_{\text{Murexan}} + \underbrace{C_2N_2H_4O_2}_{\text{Harnstoff.}} + 2\ NH_3.$$

Sie erhielten in 2 Versuchen von 100 Theilen Murexid einmal 30 Theile und das anderemal 46 Theile Murexan, nach ihrer Formel hätten sie aber höchstens 25,5 Theile erhalten dürfen. Gmelin gab defshalb dem Murexan die Formel $C_{16}N_5H_7O_{12}$ und erklärte die Zersetzung durch

$$2\ \underbrace{C_{16}N_6H_8O_{12}}_{\text{Murexid}} + 4\ HO = \underbrace{C_{16}N_5H_7O_{12}}_{\text{Murexan}} + 2\ \underbrace{C_8N_2H_2O_8}_{\text{Alloxan.}} + 3\ NH_3.$$

Hiernach müfsten 100 Theile Murexid 47,4 Theile Murexan liefern. Die in der Gleichung fehlenden Alloxantin und Harnstoff sollen nach Gmelin durch Einwirkung der heifsen Säure auf Alloxan entstehen. Aus den weiter unten angegebenen Gründen betrachte ich das Murexan als identisch mit dem Uramil, und unter dieser Voraussetzung ergiebt sich folgende sehr einfache Formel :

$$C_{16}N_6H_8O_{12} + 2\ HO = C_8N_2H_2O_8 + C_8N_3H_5O_6 + NH_3,$$

d. h. die Purpursäure zerlegt sich im Momente des Freiwerdens gerade auf in Uramil und Alloxan. Hiernach würden 100 Theile Murexid 47 Theile Uramil liefern müssen. Alloxantin und Harnstoff fehlen zwar, doch kann ihre Entstehung sehr gut durch eine weitergehende Zersetzung erklärt werden, zumal Liebig und Wöhler zeigten, dafs ihre Menge eine nur sehr geringe war.

Dieses erklärt auch die Zersetzung des Murexids durch Kali, indem dabei unter Ammoniakentwickelung Uramil (Murexan) und alloxansaures Kali entstehen.

Eine interessante Zersetzung ist die durch Schwefelwasserstoff. Liebig und Wöhler bemerkten, dafs dabei Murexan niedergeschlagen werde und die farblose Flüssigkeit werde dann durch Barytwasser unter Ammoniakentwicklung tief violett gefällt. Liebig hebt dieses als gegen die Salznatur sprechend hervor, da sich unter den Zersetzungsproducten kein Schwefelammonium nachweisen liefs. Gmelin giebt die Formel :

$$2\ C_{16}N_6H_8O_{12} + 2\ HS + 2\ HO = C_{16}N_5H_7O_{12} + \underset{\text{Alloxantin}}{C_{16}N_4H_4O_{14}} + 3\ NH_3 + 2\ S,$$

bemerkt aber, dafs die Flüssigkeit kein freies Ammoniak enthalte, sondern Lackmus schwach röthe. Ich habe den Versuch mehreremal angestellt und gefunden, dafs nach Einleiten von Schwefelwasserstoff die Flüssigkeit zwar sauer

reagire, aber nicht mehr als es jede schwefelwasserstoffhaltige Flüssigkeit thut. Nach dem Verdunsten des Schwefelwasserstoffs an der Luft reagirt sie aber nicht mehr sauer; wurde sie dann *) mit Schwefelsäure bis zur schwachsauren Reaction versetzt und etwas eingedampft, so gab sich beim Uebergiefsen mit Kalilauge immer der Ammoniakgeruch zu erkennen. In einem Versuche wandte ich 0,286 Grm. Murexid an und erhielt 0,105 Grm. Uramil, also von 100 Theilen Murexid 36,7 Theile Uramil. Dafs Liebig kein Schwefelammonium hat finden können, ist sehr wohl möglich, da dieses ja sogleich auf das Alloxan hat wirken können und daraus z. B. dialursaures Ammoniak erzeugen konnte. Es liegt also nichts in diesem Versuche, was gegen die Salznatur sprechen könnte, derselbe beweist höchstens, dafs die Purpursäure eine sehr schwache Säure ist.

Purpursaure Salze. Die Purpursäure ist eine zweibasische Säure und bildet demgemäfs saure und neutrale Salze. Sie kann nicht im freien Zustande bestehen, sondern zerfällt sogleich in Uramil und Alloxan, wodurch sie eine merkwürdige Aehnlichkeit mit der Thionursäure erhält, deren Constitution gewifs eine ähnliche ist, wie die der Purpursäure.

Die Bibasicität der Purpursäure liefse sich z. B. durch Doppelsalze nachweisen. Die Darstellung derselben ist aber immer mit einigen Schwierigkeiten verknüpft. Im Allgemeinen scheinen sie löslicher zu sein als die gewöhnlichen sauren; versucht man daher die Lösung eines solchen Salzes über freiem Feuer einzudampfen, so scheidet sich meist ein schwerlösliches saures Salz aus. Vielleicht gelingt die Darstellung eines Doppelsalzes mit Bittererde noch am leichtesten. Ich habe nämlich gefunden, dafs sich frisch gefälltes Magnesiahydrat mit grofser Leichtigkeit und ohne besonders bemerk-

*) nach dem Abfiltriren des Uramils.

bare Ammoniakentwickelung in einer wässerigen Murexidlösung auflöst. Durch Verdunsten im luftleeren Raume liefse sich vielleicht dann aus dieser Lösung ein Ammoniak-Magnesiadoppelsalz gewinnen. Eine solche Lösung, die ich längere Zeit im Exsiccator hatte stehen lassen, hatte sich aber durch die Länge der Zeit zersetzt.

Saures purpursaures Kali, $C_{16}N_5H_4KO_{12}$ oder $C_{16}N_5H_3KO_{11}, HO$. Ich stellte es nach Fritzsche's Methode dar; in seinen Eigenschaften stimmte es ganz mit den von Letzterem angegebenen Eigenschaften überein.

0,1793 Grm. bei 100° getrocknet lieferten beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,0244 Grm. Wasser und 0,2090 Grm. Kohlensäure. Die Stickstoffbestimmung geschah durch Glühen mit Natronkalk, indem der Substanz etwas Zucker zugemischt wurde. Das entwickelte Ammoniak wurde aber in Oxalsäure aufgefangen und durch Titriren mit Natronlauge bestimmt.

1000 CC. der Oxalsäurelösung enthielten 62,766 Grm. $C_2O_3 + 3\,HO$. 0,1553 Grm. bei 110° getrockneter Substanz sättigten 2,55 CC. der Oxalsäurelösung, entsprechend 0,03554 Stickstoff. Es ergiebt sich demnach für das bei 110° getrocknete Salz :

	berechnet		gefunden
C_{16}	96	31,46	31,89
N_5	70	22,93	23,18
H_4	4	1,31	1,51
K	39,2	12,84	—
O_{12}	96	31,46	—
	305,2	100,00.	

Dieses Salz ist aber ein saures und verliert beim Erhitzen auf 300° sein eines Atom basisches Wasser, entsprechend 2,95 pC. Fritzsche fand dabei den Gewichtsverlust zu 3,04 pC.

Saures purpursaures Natron, $C_{16}N_5H_4NaO_{12}$, stellte ich mir durch Kochen von Murexidlösung mit salpetersaurem Natron dar. Es bildete so ein rothes schwerlösliches Salz.

0,207 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes lieferten geglüht und dann in schwefelsaures Natron verwandelt 0,053 NaO, SO_3, entsprechend 8,29 pC. Natrium. Die obige Formel verlangt 7,96 pC. Na.

Saurer purpursaurer Baryt, $C_{16}N_5H_4BaO_{12}$, wird durch Fällen einer Murexidlösung mit Chlorbaryum als ein dunkelgrüner Niederschlag erhalten.

0,1007 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes lieferten nach dem Glühen 0,0308 Grm. BaO, CO_2, entsprechend 21,27 pC. Ba; die obige Formel verlangt 20,48 pC.

Versetzt man eine Murexidlösung mit überschüssigem Barytwasser, so erhält man einen Niederschlag und die Flüssigkeit wird beinahe farblos. Dieser Niederschlag zersetzt sich aber fortwährend und die Flüssigkeit färbt sich wieder röthlich. Eine Portion des zuerst niederfallenden Niederschlages wurde rasch abfiltrirt, ausgewaschen und bei 100° getrocknet. 0,3448 Grm. desselben lieferten 0,2431 Grm. BaO, CO_2, entsprechend 54,76 pC. Baryt, während die Formel des neutralen purpursauren Baryts 38,06 pC. BaO erfordert. Das Salz war also ein sehr basisches und bei seiner Zersetzung entsteht wahrscheinlich das neutrale, indem der Ueberschufs des Baryts an der Luft in kohlensauren Baryt verwandelt wird.

Purpursaurer Kalk. — Als ich eine Chlorcalciumlösung in eine kochendheifse Lösung des Murexids gofs, änderte sich die purpurrothe Farbe dieser in eine gelbrothe um, und ich erhielt einen dunkelgrünen krystallinischen Niederschlag. 0,225 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0970 Grm. CaO, SO_3, entsprechend 17,78 pC. CaO. Es scheint also, als ob dieser Niederschlag das neutrale Salz war, denn

dieses erfordert 18,36 pC. CaO, während das saure nur 9,79 pC. CaO enthält.

Saures purpursaures Silberoxyd, $C_{16}N_5H_4AgO_{12}$. — Fritzsche stellte es dar, indem er eine nicht zu concentrirte Murexidlösung mit salpetersaurem Silberoxyd fällte, welches vorher durch einige Tropfen Salpetersäure sauer gemacht worden war. Er fand für das Salz bei gewöhnlicher Temperatur die Zusammensetzung $C_{16}N_5H_4O_{10}$, AgO, HO + 3 aq. Die drei Atome Krystallwasser gingen bei 100° weg, das letzte Atom Wasser konnte aber bei 250° nicht ausgetrieben werden. Da Fritzsche genöthigt ist, in dem bei 130° getrockneten Salze noch 1 Atom Wasser anzunehmen, er sein Salz überdiefs durch Fällen mit einer *angesäuerten* Silberlösung darstellte, so halte ich die Annahme für völlig begründet, dafs sein neutrales Salz eigentlich ein saures war, demnach auch alle ähnlich zusammengesetzten (also auch das Murexid) als saure Salze zu betrachten sind. Fritzsche's Analyse stimmt übrigens auch sehr gut mit der obigen Formel überein :

	berechnet	Fritzsche
AgO	31,01	30,73
C_{16}	25,67	25,75
N_5	18,72	19,02
H_4	1,07	1,31
O_{11}	23,53	23,19
	100,00	100,00.

Das *neutrale purpursaure Silberoxyd*, $C_{16}N_5H_3Ag_2O_{12}$, erhielt ich zufällig, als ich eine kalt gesättigte Murexidlösung mit neutralem salpetersaurem Silberoxyd versetzte. Es schied sich erst nach einigen Minuten ein feines braunrothes Pulver ab. 0,1918 Grm. bei 131° getrocknet lieferten 0,114 Grm. AgCl, entsprechend 44,73 pC. Ag, während die obige Formel 44,91 pC. Ag erfordert. Wahrscheinlich ist also dieses Salz

schwerer löslich als das saure und fiel defshalb aus der Lösung nieder.

Als ich eine Murexidlösung mit ammoniakhaltigem salpetersaurem Silberoxyd versetzte, färbte sie sich tief violett, wurde aber nach einiger Zeit farblos, indem sich ein dunkelvioletter Niederschlag abgesetzt hatte.

0,566 Grm. desselben hinterliefsen nach dem Glühen 0,57 Grm. Ag, entsprechend 70,32 pC. Dieses ist daher ein sehr basisches Salz, denn das neutrale purpursaure Silberoxyd erfordert blofs 44,91 pC. Silber. Die Formel $C_{16}N_5H_8Ag_2O_{12}$ + 4 AgO erfordert 68,55 pC. Silber. Das Salz schien auch ammoniakfrei zu sein.

Purpursaures Bleioxyd. Da die bisher dargestellten Bleisalze immer basisch waren, so versuchte ich durch Versetzen einer Murexidlösung mit angesäuertem essigsaurem Bleioxyd ein reineres saures purpursaures Bleioxyd zu erhalten. Durch Eingiefsen einer solchen mit Salpetersäure angesäuerten Bleilösung in eine Murexidlösung änderte sich die Farbe der letzteren in eine rothe um und es setzten sich nach einiger Zeit rothe Krystallbüschel ab. Unter dem Mikroscop erschienen sie aber als keineswegs ganz homogen, sondern liefsen deutlich auch noch andere Krystalle darin erkennen. 0,363 Grm. des getrockneten Niederschlags hinterliefsen 0,132 Grm. PbO, entsprechend 36,36 pC. Dieses Salz enthielt daher schon mehr reines saures purpursaures Bleioxyd, denn die Formel des letzteren erfordert 30,27 pC. PbO. Fritzsche's Salz enthielt 48,0 pC. PbO. Vielleicht läfst sich also auf diesem Wege das saure purpursaure Bleioxyd rein darstellen. Die übrigen purpursauren Salze untersuchte ich nur qualitativ. Ich fand hierbei im Allgemeinen Prout's Angaben bestätigt.

Durch Versetzen einer Murexidlösung mit *salpetersaurem Quecksilberoxydul* entsteht sogleich ein violetter Niederschlag,

der ganz unlöslich in Wasser ist. Auf der Bildung dieses Niederschlags scheint das Fixiren des Murexids in der Zeugdruckerei zu beruhen. Man wendet dort nämlich eine Sublimatlösung an, mit welcher das mit Murexid gefärbte Zeug getränkt wird. Sublimat erzeugt aber in einer Murexidlösung nur einen blaſsrothen Niederschlag. Das Zeug wird aber dann in ein Bad von Oxalsäure und essigsaurem Natron getaucht und erhält dadurch einen violetten Ton. Offenbar entsteht hierbei purpursaures Quecksilberoxydul, denn wenn man eine Murexidlösung mit Sublimat, Oxalsäure und essigsaurem Natron versetzt, so entsteht nach einiger Zeit derselbe violette Niederschlag, wie er unmittelbar in einer Murexidlösung durch salpetersaures Quecksilberoxydul hervorgebracht werden kann.

Platinchlorid ändert die Lösung des Murexids in eine gelbe um, ohne darin einen Niederschlag zu erzeugen. Auch Prout bemerkt, daſs Platinchlorid die Farbe einer Murexidlösung in eine gelblich-scharlachrothe umwandele, ohne aber einen Niederschlag darin zu erzeugen. Irrthümlicherweise hat jedoch Gmelin*) angegeben, Prout hätte einen scharlachrothen Niederschlag erhalten. Derselbe Fehler findet sich auch im Handwörterbuche**). Ein Aehnliches gilt vom Chlorgold, von welchem Prout behauptet, daſs es eine Lösung von purpursaurem Ammoniak gelb färbe, ohne aber einen Niederschlag zu erzeugen, so daſs er vermuthet, daſs das purpursaure Goldoxyd sehr löslich sei.

Ueberblickt man die gewonnenen Resultate, so erscheint die Frage über die Zusammensetzung und Constitution des Murexids als eine abgeschlossene, und es bleibt nur übrig, die Seite 177

---

*) Siehe dessen Handbuch V, 332.

**) Siehe Handwörterbuch der Chemie VI, 702.

genannten Einwürfe zu widerlegen, die übrigens schon im Laufe der Untersuchung meist Erledigung gefunden haben. Dafs die Zersetzung des Murexids durch Schwefelwasserstoff nicht gegen seine Salznatur spricht, haben wir schon Seite 183 f. gesehen. Dafs aus einem wasserfreien Ammoniaksalz ein wasserhaltiges Silbersalz entsteht, hat darin seine Erklärung gefunden, dafs das Murexid selbst ein saures Ammoniaksalz ist und daher noch ein Atom basisches Wasser enthält, welches sich dann natürlich in dem daraus auf gewöhnliche Weise dargestellten Silbersalze wiederfindet. Die Entstehung des Murexids aus einem ammoniakfreien Körper, dem Uramil, mit Quecksilberoxyd, also ohne Zuthun von Ammoniak, kann nicht als gegen die Salznatur sprechend angeführt werden. Erstens ist das Uramil ein Amid und daher keineswegs so ammoniakfrei, und zweitens kommt dabei eine energische Oxydation mit in's Spiel, so dafs dieser Versuch eigentlich nichts zu beweisen im Stande ist.

Jetzt schon eine rationelle Formel für die Constitution der Purpursäure aufzustellen, halte ich für fruchtlos, da die Constitution der näheren Zersetzungsproducte derselben, des Alloxans und Uramils, durchaus noch keine völlig aufgeklärte ist.

Was nun den Namen Murexid anbetrifft, so ist derselbe eigentlich nicht mehr passend, insofern die Endsylbe dieses Namens die Verwandtschaft des Körpers mit den Amiden andeuten sollte. Immerhin mag er sich erhalten, da er kürzer ist als saures purpursaures Ammoniak und überdiefs an die Purpurfarbe des Körpers erinnert.

Murexan. Schon Seite 183 habe ich angegeben, dafs ich das Murexan als identisch mit dem Uramil betrachte. Zwar bemerkten Liebig und Wöhler, dafs frisch gefälltes Mur-

exan eine grofse Aehnlichkeit mit dem Uramil besäfse, sich aber davon völlig sowohl durch sein Verhalten wie auch durch seine Zusammensetzung unterscheide. Und doch verhalten sich beide Körper aufserordentlich ähnlich und in ihrer Zusammensetzung differiren sie nur im Stickstoffgehalt.

Liebig und Wöhler

	Uramil	Murexan	
C_8	33,29	33,32	C_6
H_5	3,77	3,72	H_4
N_3	28,91	25,72	N_2
O_6	34,03	37,24	O_5
	100,00	100,00	

Es findet sich hier im Stickstoffgehalt wieder eine 3 pC. betragende Differenz, und es liegt offenbar dieser Fehler in der Methode der qualitativen Stickstoffbestimmung, wie sie von Liebig und Wöhler angewandt worden ist. Ich bestimmte den Stickstoff durch Glühen mit Natronkalk und Auffangen des Ammoniaks in Salzsäure. Das Murexan war durch Auflösen in Kalilauge und Fällen mit Salzsäure gereinigt und bei 100° getrocknet worden.

0,4654 Grm. desselben lieferten 2,1917 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 29,54 pC. Stickstoff. Die Formel $C_8N_3H_5O_6$ erfordert 29,38 pC. N. Aus diesem Resultate glaube ich die Annahme der Identität des Uramils und Murexans als gerechtfertigt ansehen zu können. Gerhardt*) hat beide schon unter dem gemeinschaftlichen Namen „*Dialuramid*" zusammengefafst.

Göttingen im Mai 1858.

*) Siehe dessen Traité etc. I, 517.

Untersuchungen über die Milchsäure;

von *A. Wurtz* *).

Ueber die Constitution und das wahre Atomgewicht der Milchsäure herrschen noch einige Zweifel. Dem Beispiel Gerhardt's folgend haben die meisten Chemiker für diese Säure die Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$ angenommen und betrachten sie dieselbe als zweibasisch. Die Bildung dieser Säure aus Alanin $C_6H_7NO_4$ scheint hingegen anzudeuten, dafs in ihr nur 6 Aeq. Kohlenstoff enthalten sind. Strecker, welchem man die Kenntnifs dieser merkwürdigen Bildungsweise der Milchsäure verdankt, hat die Ansicht ausgesprochen, die in der Fleischflüssigkeit enthaltene Milchsäure sei $C_6H_6O_6$, die bei der Milchsäuregährung entstehende hingegen $C_{12}H_{12}O_{12}$.

Die letztere Säure war der Gegenstand der Untersuchungen, welche ich hier mittheilen will. Ich glaube zeigen zu können, dafs in 1 Atomgewicht dieser Säure nur 6 Aeq. Kohlenstoff enthalten sind, dafs ihre Constitution durch die Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ ausgedrückt ist, dafs sie zweibasisch ist und dafs sie zu denjenigen unter den organischen Säuren gehört, welche sich in der einfachsten Weise betrachten lassen. Ich glaube diefs aus folgenden Thatsachen schliefsen zu können.

Ich habe vor einiger Zeit gezeigt, dafs die Milchsäure eins der Producte ist, welche bei der durch Platinschwarz eingeleiteten langsamen Oxydation des Propylglycols $C_6H_8O_4$ entstehen. Bei einer Wiederholung dieses Versuches konnte

*) Compt. rend. XLVI, 1228.

ich mehrere Gramm milchsaures Zink darstellen. Die Krystalle, welche ich hier erhielt, verwitterten an der Luft und verloren dabei 17,1 pC. Wasser; das verwitterte Salz verlor bei 100° 18,7 pC. = 3 Aeq. Wasser. Eine andere Probe aber verwitterte nicht an der Luft, verlor an derselben Nichts an Gewicht, und gab bei 100° 18,1 pC. Krystallisationswasser ab. 1 Th. dieses Salzes brauchte zur Lösung 52 Th. Wasser von 4°. In siedendem Alkohol löste es sich nur in kleiner Menge, und ein Theil des Gelösten schied sich bei dem Abkühlen in Flocken aus. Dieses Salz ergab getrocknet die Zusammensetzung :

	gefunden	berechnet ($C_6H_5ZnO_6$)
Kohlenstoff	29,4	29,6
Wasserstoff	4,1	4,1.

Auch nach dieser neuen Analyse ist also das Salz milchsaures Zink. Nach seinen Eigenschaften nähert es sich mehr dem gewöhnlichen milchsauren Zink $C_6H_5ZnO_6$, 3 HO als demjenigen, welches sich mit der aus der Fleischflüssigkeit dargestellten Säure erhalten läfst. Doch ist es mir bis jetzt noch nicht möglich, in dieser Beziehung mich ganz entschieden auszusprechen, weil ich mir bisher noch nicht etwas erheblichere Mengen des fraglichen Salzes verschaffen konnte. Die Operation, welche es liefert und deren Einzelnheiten ich in einer ausführlicheren Abhandlung über die Glycole angeben werde, ist in der That eine schwierig auszuführende; oft geht die Oxydation des Propylglycols durch das Platinschwarz zu weit und man erhält an der Stelle von Milchsäure Glycolsäure oder selbst Kohlensäure. Die Thatsache, dafs sich bei dieser Oxydation Milchsäure bildet, kann indessen als festgestellt betrachtet werden.

Diese Bildungsweise ist sehr einfach und der der Essigsäure bei Oxydation des Alkohols ganz vergleichbar :

$$C_4H_6O_2 + 4\,O = C_4H_4O_4 + 2\,HO;$$
$$C_6H_8O_4 + 4\,O = C_6H_6O_6 + 2\,HO.$$

Bei der Umwandlung des Alkohols zu Essigsäure nehmen wir eine Einwirkung des Sauerstoffs auf das Radical Aethyl C_4H_5 an, welches dabei durch Substitution zu Acetyl $C_4H_3O_2$ werde. Es läfst sich wohl denken, dafs dasselbe bei der Oxydation des Propylglycols $\left.\begin{matrix}C_6H_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ zu Milchsäure vor sich geht; das zweiatomige Radical C_6H_6 wird durch Substitution zu Lactyl $C_6H_4O_2$. Die Constitution der Milchsäure wäre hiernach auszudrücken durch die Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$. Ich nehme diese Formel an und will zeigen, dafs sie in den Umwandlungen, welchen man die Milchsäure unterwerfen kann, Bestätigung findet.

Destillirt man gut getrockneten milchsauren Kalk mit seinem zweifachen Gewichte Phosphorsuperchlorid, so geht eine farblose Flüssigkeit über, eine Mischung von Phosphoroxychlorid und *Chlorlactyl* $C_6H_4O_2, Cl_2$. Die letztere Chlorverbindung ist nur schwierig im reinen Zustande zu erhalten, denn sie zersetzt sich bei der Destillation theilweise. Doch lassen folgende Analysen über ihre Existenz und Zusammensetzung wohl keinen Zweifel :

	gefunden			
	I.	II.	III.	berechnet
Kohlenstoff	27,6	27,5	29,3	28,3
Wasserstoff	3,3	3,1	3,3	3,1
Chlor	—	—	50,4	55,9.

Das Chlorlactyl ist frisch bereitet eine farblose Flüssigkeit, die sich aber bei dem Aufbewahren bald unter Entwickelung von Chlorwasserstoff schwärzt *). Sein Siedepunkt

*) Die Analyse III wurde mit Flüssigkeit, welche diese Veränderung erlitten hatte, angestellt.

liegt über dem des Phosphoroxychlorids. Mit Wasser in Berührung zersetzt es sich unter Bildung von Chlorwasserstoff und Regenerirung von Milchsäure; ich habe eine erhebliche Menge von milchsaurem Kalk aus dem Chlorlactyl dargestellt.

Das Chlorlactyl wirkt auf wasserfreien Alkohol sehr energisch ein. Es bilden sich Chlorwasserstoff, Chloräthyl und *Chlormilchsäure-Aether*, dessen Analyse sich weiter unten findet. Wasser fällt diesen Aether aus der alkoholischen Flüssigkeit, in welcher er sich bildete. Es lassen sich leicht grofse Mengen desselben darstellen, indem man die durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf milchsauren Kalk erhaltene Mischung von Chlorlactyl und Phosphoroxychlorid mit Alkohol behandelt. Fügt man dann der alkoholischen Flüssigkeit Wasser zu, so löst dieses den gebildeten Phosphorsäureäther und der Chlormilchsäure-Aether scheidet sich aus.

Die letztere Verbindung ist eine aromatisch und sehr angenehm riechende Flüssigkeit, von 1,097 spec. Gewicht bei 0°. Sie destillirt gegen 150° ohne Veränderung. Ihre Zusammensetzung ist :

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	43,8	44,0	C_{10}	44,2
Wasserstoff	6,7	6,6	H_9	6,6
Chlor	—	25,6	Cl	26,0
Sauerstoff	—	—	O_4	23,2.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_{10}H_9ClO_4$, welche auch durch die Dampfdichte der Verbindung bestätigt wurde. Der Versuch ergab diese Dampfdichte = 4,9; die für die eben gegebene Formel und eine Condensation auf 4 Vol. sich berechnende ist = 4,7.

Der Chlormilchsäure-Aether bildet sich entsprechend der Gleichung :

$$C_6H_4O_2Cl_2 + 2\,C_4H_6O_2 = C_4H_5Cl + H_2O_2 + \left.\begin{matrix} C_6H_4O_2 \\ C_4H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\} O_2.$$

Die diesem Aether entsprechende Säure wäre die *Chlormilchsäure,* eine Verbindung von Milchsäure und Chlorwasserstoffsäure :

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 + HCl = \left.\begin{matrix} C_6H_4O_2 \\ H \\ Cl \end{matrix}\right\} O_2 + H_2O_2.$$

In dieser Säure wie in ihrem Aether vertritt das Chlor die Atomgruppe HO_2.

Wie dem auch sei, die Dampfdichte des Chlormilchsäure-Aethers beweist, dafs die Säure, welche darin enthalten ist und die sich von dem Chlorlactyl ableitet, wie das letztere nur 6 Aeq. Kohlenstoff enthält. Die Bildungsweise dieser Chlorverbindung und die Art, wie dieselbe auf Wasser einwirkt, werfen meiner Ansicht nach ein klares Licht auf die Constitution der Milchsäure selbst. Diese Säure ist zweibasisch, denn sie leitet sich von einer zweiatomigen Chlorverbindung ab. Sie enthält das zweiatomige Radical $C_6H_4O_2$, welches in dieser Chlorverbindung enthalten ist. Sie enthält 2 Aeq. Wasserstoff aufserhalb dieses Radicals, welche fähig sind durch 2 Aeq. Metall vertreten zu werden *). Diefs ergiebt sich deutlich, wenn man die Einwirkung des Chlorlactyls auf Wasser betrachtet, die sich durch folgende Gleichung ausdrücken läfst :

$$\underset{\text{Chlorlactyl}}{C_6H_4O_2,\ Cl_2} + \left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 = \underset{\text{Milchsäure.}}{\left.\begin{matrix} C_6H_4O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4} + H_2Cl_2.$$

*) Ich erinnere hier daran, dafs **Brüning** vor einigen Monaten milchsaure Salze beschrieben hat, welche, wenn man mit ihm die Milchsäure als $C_{12}H_{12}O_{12}$ betrachtet, 4 Aeq. Metall enthalten. Diese Thatsache unterstützt die Ansicht, welche ich hier über die Constitution und die Basicität der Milchsäure ausspreche.

Ueber eine neue Säure aus der Milchsäure-Reihe; von *Demselben* *).

Indem ich Salpetersäure auf Amylglycol einwirken liefs, habe ich eine neue Säure erhalten, welche der Milchsäure-Reihe angehört und die ich als *Butylactinsäure* bezeichne. Zur Darstellung dieser Säure verfuhr ich in folgender Weise. 14 Grm. Amylglycol wurden mit einer Mischung von 30 Grm. Salpetersäurehydrat und 42 Grm. Wasser gelinde erwärmt. Eine sehr lebhafte Einwirkung trat ein. Als die Flüssigkeit im leeren Raume über Aetzkalk verdunsten gelassen wurde, blieb ein farbloser saurer Syrup, welcher in Wasser gelöst und mit Barythydrat neutralisirt wurde. Die Lösung des Barytsalzes wurde eingedampft. Dieses Salz krystallisirt nicht; es löst sich in Wasser nach allen Verhältnissen, ziemlich leicht in verdünntem Alkohol, nicht in wasserfreiem; durch Aether wird es aus seiner alkoholischen Auflösung gefällt. Bei 120° getrocknet ergab es 39,9 pC. Baryum; nach der Formel $C_8H_7BaO_6$ berechnen sich 39,9 pC.

Das mit der aus dem Barytsalz abgeschiedenen Säure dargestellte Kalksalz ist sehr leicht löslich in Wasser, löslich in wasserfreiem Alkohol, unlöslich in Aether. Es scheidet sich aus der wässerigen Lösung bei dem freiwilligen Verdunsten derselben warzenförmig ab. Der bei 120° getrocknete butylactinsaure Kalk ergab 16 pC. Calcium; nach der Formel $C_8H_7CaO_6$ berechnen sich 16,2 pC.

Das butylactinsaure Zink krystallisirt in glänzenden Blättchen, die in ihrem 160fachen Gewichte Wasser von 15° löslich, in wasserfreiem Alkohol fast unlöslich sind. Diese

*) Compt. rend. XLVI, 1232.

Krystalle, welche sich an der Luft nicht verändern, verloren bei 100° 11,9 pC. Krystallisationswasser; ein Gewichtsverlust von 11,7 pC. würde 2 Aeq. Wasser entsprechen. Das getrocknete Salz hat die Zusammensetzung $C_8H_7ZnO_6$:

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	34,7	C_8	35,4
Wasserstoff	5,1	H_7	5,1
Zink	—	Zn	23,9
Sauerstoff	—	O_6	35,6.

Aus dem, was hier mitgetheilt wurde, geht hervor, dafs die Säure, welche durch Oxydation des Amylglycols $C_{10}H_{12}O_4$ mittelst Salpetersäure erhalten wurde, nicht diesem Glycol, sondern dem Butylglycol, welches in der Reihe der Glycole unmittelbar unter dem Amylglycol steht, correspondirt. Man begreift wie diefs der Fall sein kann. Die Oxydation des Amylglycols durch Salpetersäure ist so energisch, dafs sich 2 Aeq. Kohlenstoff von dem ersteren abtrennen, um sich zu Kohlensäure umzuwandeln; der Rest der in dem Amylglycol enthaltenen Elemente bleibt vereinigt und erleidet eine theilweise Oxydation, so dafs Butylactinsäure entsteht. Meiner Ansicht nach ist in dieser Säure ein Radical $C_8H_6O_2$ (Butylactyl) enthalten, welches sich von dem Butylen C_8H_8 ebenso durch Oxydation ableitet, wie das Acetyl von dem Aethyl. Hiernach wäre die Constitution der Butylactinsäure ausgedrückt durch die Formel $\left.\begin{matrix}C_8H_6O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.

Die Butylactinsäure ist das dritte Glied der Milchsäure-Reihe, für welche man jetzt kennt*) :

$\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_8H_6O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$
Glycolsäure	Milchsäure	Butylactinsäure.

*) Die Leucinsäure ist vermuthlich auch ein Glied dieser Reihe.

Ich habe die Glycolsäure direct durch Oxydation des Glycols erhalten, die Milchsäure durch langsame Oxydation des Propylglycols, die Butylactinsäure durch energische Oxydation des Amylglycols. So findet sich experimental bestätigt, was ich vor etwa einem Jahre aussprach : dafs die Glycole die den Säuren der Milchsäure-Reihe entsprechenden Alkohole sind.

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Glyoxal;

von *Heinrich Debus.*

(Gelesen vor der Royal Society zu London.)

Wenn Alkohol langsam durch Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt wird, entstehen neben anderen Substanzen Glyoxal $C_2H_2O_2$ und Glyoxylsäure $C_2H_4O_4$ *). Ich habe die Untersuchung dieser Körper fortgesetzt und theile hier vorläufig einige der erhaltenen Resultate mit.

Eine syrupdicke Lösung von Glyoxal wird zu 60 bis 70° erwärmt, und dann mit ihrem dreifachen Volum warmer concentrirter Ammoniakflüssigkeit gemischt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun und es entsteht ein schwaches Aufbrausen. Nach einigen Minuten beginnt die Ausscheidung von kleinen nadelförmigen Krystallen. Die Mischung wird einer Temperatur von 60 bis 70° ausgesetzt, bis die Menge dieser Krystalle nicht mehr zuzunehmen scheint. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit werden dieselben auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Diese

*) C = 12, H = 1, O = 16. Diese Annalen C, 1 u. CII, 20.

Krystalle stellen eine Base dar, die ich in dem Folgenden mit *Glycosin* bezeichnen werde. Die in der braunen Mutterlauge enthaltenen Substanzen sollen weiter unten besprochen werden. Um das sehr gefärbte Glycosin zu reinigen wird dasselbe in sehr verdünnter Salzsäure aufgelöst, und die Flüssigkeit mit reiner Thierkohle geschüttelt und filtrirt. Zu dem Filtrat setzt man langsam verdünntes Ammoniak so lange, als ein Niederschlag entsteht. Das Glycosin schlägt sich fast vollständig als ein aus kleinen farblosen Krystallen bestehendes Pulver nieder. Sollte der Niederschlag nicht ganz farblos ausfallen, dann mufs derselbe noch einmal in verdünnter Salzsäure gelöst, durch Kohle filtrirt und durch Ammoniak wieder gefällt werden. Nach zwei oder drei Behandlungen dieser Art erhielt ich das Glycosin vollkommen farblos und rein. Die Mutterlaugen, aus denen es durch Ammoniak gefällt wurde, enthalten nur Chlorammonium.

Das so dargestellte Glycosin bildet ein leichtes weifses Pulver, das aus abgestumpften, gestreiften Prismen besteht. Es wird bei dem Pulvern so electrisch, dafs der gröfste Theil aus dem Mörser geschleudert wird. Auf dem Platinblech verdampft dasselbe ohne zu schmelzen und ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Zwischen zwei Uhrgläsern auf dem Sandbade langsam erwärmt sublimirt das Glycosin in prächtigen, mehrere Linien langen Nadeln, die, wenn man auch nur ein paar Centigramme Substanz angewandt hat, das ganze obere Uhrglas füllen. Das Sublimat ist in Form und sonstigen Eigenschaften mit der durch Ammoniak gefällten Substanz identisch. Das Glycosin ist geruch- und geschmacklos, und fühlt sich weich wie Talk an. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, und die geringe Menge, die von kochendem Wasser aufgenommen wird, scheidet sich während des Erkaltens desselben fast vollständig in langen Nadeln wieder ab. Salzsäure und Essigsäure nehmen die Base mit

der gröfsten Leichtigkeit auf. Die salzsaure Lösung giebt, wenn sie auf dem Wasserbade concentrirt und dann hingestellt wird, schöne, oft einen Zoll lange Krystalle von salzsaurem Glycosin, die im Ansehen dem Schwefelcyankalium gleichen. Das salzsaure Salz zeigt folgendes Verhalten zu den gewöhnlichen Reagentien :

1) Salpetersaures Silberoxyd giebt einen starken, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag.

2) Kali, Ammoniak und Kalkwasser fällen das Glycosin als weifses krystallinisches Pulver.

3) Oxalsaures Ammoniak giebt bald einen krystallinischen Niederschlag von oxalsaurem Glycosin, dessen Bildung durch Umrühren beschleunigt wird.

4) Jodkalium und Eisenchlorid geben keine Fällung.

5) Kupferchlorid erzeugt einen grünen, aus concentrisch vereinigten Krystallen bestehenden Niederschlag.

6) Quecksilberchlorid fällt sogleich ein schweres Krystallpulver, das sich leicht in verdünnter Salzsäure löst.

Die folgenden Versuche wurden zur Ermittelung der Zusammensetzung und des Aequivalents des Glycosins angestellt.

0,211 Grm. über Schwefelsäure getrocknet, nach Will und Varrentrapp's Methode behandelt, gaben 1,407 Grm. Platinsalmiak. Dieser Platinsalmiak gab nach dem Glühen die der Formel $NH_4Cl + PtCl_2$ entsprechende Menge Platin.

Durch einen Scheinversuch wurde die Reinheit der zu dieser und den anderen in dieser Abhandlung erwähnten Bestimmungen gebrauchten Reagentien dargethan.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ging verloren. Mangel an Material verhinderte die Wiederholung derselben. Wir haben also in 100 Theilen Glycosin

Stickstoff 41,90.

Unter der Voraussetzung dafs die Base nach der Gleichung

$$x(C_2H_2O_2) + y(NH_3) \pm z H_2O = G$$

entsteht, kann ich nur die Formel $C_6H_6N_4$ berechnen. Dieselbe verlangt

Stickstoff 41,79.

Doppelsalz von salzsaurem Glycosin mit Platinchlorid, $C_6H_6N_4 + 2(HCl, PtCl_2)$. Zu einer ziemlich concentrirten Lösung von salzsaurem Glycosin wurde nach und nach Platinchlorid in kleinen Mengen zugefügt. Die ersten Portionen des sogleich entstehenden Niederschlags hatten eine hell gelbbraune, die später niederfallenden Theile eine schön goldgelbe Farbe. Der Grund hiervon ist, dafs das Glycosin sich mit Platinchlorid in mehreren Verhältnissen verbinden kann. Um daher eine reine Verbindung zu erhalten, wurde, sobald der entstehende Niederschlag eine rein gelbe Farbe zeigte, filtrirt, und zu dem Filtrat Platinchlorid im *Ueberschufs* zugesetzt. Es wurde ein schön gelbes Krystallpulver erhalten, das sich auch unter dem Mikroscop homogen zeigte.

Mit diesem Salz, bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet, wurden die folgenden Bestimmungen gemacht.

0,458 Grm. hinterliefsen nach dem Glühen 0,166 Grm. Platin.

0,356 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd bei vorgelegten Kupferspähnen verbrannt, gaben 0,179 Grm. Kohlensäure und 0,051 Grm. Wasser.

0,625 Grm. mit reinem Kalk geglüht gaben 0,968 Grm. Chlorsilber.

0,997 Grm. mit Natron-Kalk geglüht gaben 1,648 Grm. Platinsalmiak.

In Procenten :

Kohlenstoff	13,71
Wasserstoff	1,59
Stickstoff	10,38
Chlor	38,29
Platin	36,24
	100,21.

Die Formel $C_6H_6N_4$, 2 (HCl, $PtCl_2$) verlangt für 100 Theile :

Kohlenstoff	6	72	13,16
Wasserstoff	8	8	1,46
Stickstoff	4	56	10,23
Chlor	6	213	38,93
Platin	2	197,2	36,10
		546,2	99,88.

Das Platinsalz ist in Wasser schwerlöslich, und scheint durch viel Wasser Platinchlorid zu verlieren, und in eine andere Verbindung, wahrscheinlich $C_6H_6N_4$, HCl, $PtCl_2$ verwandelt zu werden. Denn als dasselbe einst zu lange auf dem Filter gewaschen wurde, vermehrte sich sein Volum sehr, die Farbe wurde heller und der Platingehalt fand sich um mehrere Procente verringert. Kochendes Wasser löst zwar das Salz $C_6H_6N_4$, 2 (HCl, $PtCl_2$) leicht, scheint es aber auch zu zersetzen.

Die Bildung des Glycosins aus Ammoniak und Glyoxal wird durch die folgende Gleichung anschaulich gemacht :

$$\underset{\text{Glyoxal}}{3\,(C_2H_2O_2)} + 4\,NH_3 = \underset{\text{Glycosin.}}{C_6H_6N_4} + 6\,H_2O$$

Das Glyoxal besitzt, wie ich früher gezeigt habe, einige der characteristischen Eigenschaften der Aldehyde, und auch durch sein Verhalten zu Ammoniak gleicht es dieser Körperklasse.

Die Bildung des Amarins aus Bittermandelöl, des Acetonins aus Aceton und Ammoniak finden in ähnlicher Weise statt. Denn :

$$3\,(C_7H_6O) + 2\,NH_3 = C_{21}H_{18}N_2 + 3\,H_2O$$
Benzoylhydrür — Amarin

$$3\,(C_3H_6O) + 2\,NH_3 = C_9H_{18}N_2 + 3\,H_2O$$
Aceton — Acetonin.

In allen anderen bekannten Fällen, wenn sich aus einem Aldehyde oder aus dem Chlorür eines Alkoholradicals und Ammoniak ein basischer Körper erzeugt, nehmen nur ein oder zwei Atome Ammoniak an der Zersetzung Theil. Wenn sich aber Glyoxal und Ammoniak zersetzen, tragen vier Atome des letzteren ihren Stickstoff einem Aequivalent Glycosin zu. Die directe Ableitung einer im Aequivalent vier Atome Stickstoff enthaltenden Basis von dem Ammoniak scheint mir sehr interessant. Die rationelle Zusammensetzung des Glycosins scheint am wahrscheinlichsten durch die Formel

$$N_4\left\{\begin{matrix}C_2H_2\\C_2H_2\\C_2H_2\end{matrix}\right.$$

ausgedrückt zu werden.. C_2H_2 ist äquivalent vier Atomen Wasserstoff.

Es ist bemerkenswerth, dafs sich sehr häufig drei Aequivalente eines Aldehyds vereinigen und als ein Ganzes an chemischen Verwandlungen Theil nehmen. Ich will nur an Acetonin, Mesytilol, Hydrobenzamid, Thialdin und Hydrosalicylamid erinnern.

Glyoxalin, $C_3H_4N_2$. — Wenden wir uns nun zur Untersuchung der braunen Mutterlauge, aus der das Glycosin ursprünglich erhalten wurde. Um den grofsen Ueberschufs an freiem Ammoniak zu entfernen, wurde dieselbe bei gelinder Wärme zur Syrupconsistenz abgedampft. Der Rückstand war dunkelbraun und lieferte, sich selbst überlassen, keine Krystalle. Wurde er aber mit seinem zweifachen Volumen einer lauwarm gesättigten Lösung von Oxalsäure gemischt, so setzte sich bald eine grofse Menge schöner Krystalle ab.

Durch Auflösen in Wasser, Behandeln mit Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren wurden sie leicht rein erhalten. Die gereinigte Substanz stellt das oxalsaure Salz einer Basis dar, die ich mit Glyoxalin bezeichnen werde.

Das saure oxalsaure Glyoxalin bildet farblose Prismen, die in heifsem Wasser viel löslicher als in kaltem sind, so dafs eine in der Wärme gesättigte Lösung schon während des Erkaltens krystallisirt. Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt es leicht und verflüchtigt sich in weifsen Dämpfen.

Die Analyse gab die folgenden Resultate :

0,321 Grm. über Schwefelsäure getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,454 Grm. Kohlensäure und 0,117 Grm. Wasser.

0,466 Grm., nach Will und Varrentrapp's Methode behandelt, gaben 1,322 Grm. Platinsalmiak. Dieser Platinsalmiak gab nach dem Glühen 0,58 Grm. Platin.

Das Salz konnte bis zu 125°, ohne eine Veränderung zu erleiden, erhitzt werden.

Mithin berechnet sich für 100 Theile :

Kohlenstoff	38,57
Wasserstoff	4,05
Stickstoff	17,82
Sauerstoff	39,56
	100,00.

Nach der Formel $C_5H_6N_2O_4$ berechnen sich :

Kohlenstoff	5	60	37,97
Wasserstoff	6	6	3,79
Stickstoff	2	28	17,72
Sauerstoff	4	64	40,52
		158	100,00.

Um die darin enthaltene Oxalsäure zu bestimmen, wurden 0,282 Grm. in Wasser gelöst und mit Chlorcalcium unter Zusatz von ein paar Tropfen Ammoniak gefällt. Der Nieder-

schlag wog nach der Umwandlung in kohlensauren Kalk 0,180 Grm. Da nun 100 Theile Ca_2O, CO_2 90 Theilen Oxalsäure $C_2H_2O_4$ entsprechen, so müssen 0,180 Grm. kohlensaurer Kalk 0,162 Grm. Oxalsäure correspondiren. 158 Theile saures oxalsaures Glyoxalin enthalten daher 90,7 oder 1 Atom Oxalsäure. Mithin bleibt für die Zusammensetzung des Glyoxalins $C_3H_4N_2$.

Um die Basis darzustellen, wird zu der Lösung des oxalsauren Salzes Kreide zugesetzt und die Mischung längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem die Entwickelung der Kohlensäure aufgehört und alle Oxalsäure an Kalk gebunden ist, wird filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbad zur Krystallisation abgedampft.

Das Glyoxalin krystallisirt schwer und nur aus syrupdicker Lösung in concentrisch vereinigten Krystallen. Es schmilzt leicht, riecht schwach nach Fischen und verflüchtigt sich in höherer Temperatur in dicken weifsen Dämpfen.

An feuchter Luft zerfliefst diese Verbindung; sie löst sich leicht in Wasser, bräunt das Curcumapapier und bläut geröthetes Lackmus. Die Lösung des Glyoxalins neutralisirt die starken Säuren, fällt Eisenchlorid, Kupferchlorid und salpetersaures Silberoxyd, aber nicht Kalksalze; das Kupferoxyd löst sich im Ueberschufs der Base mit schön blauer Farbe.

Salzsaures Glyoxalin-Platinchlorid, $C_3H_4N_2$, HCl, $PtCl_2$. — Wird zu einer concentrirten Lösung von salzsaurem Glyoxalin Platinchlorid zugefügt, so entsteht sogleich ein schön gelber krystallinischer Niederschlag. Durch Zusatz von etwas Wasser und Erwärmen löst er sich leicht auf. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich in prächtigen orangerothen Prismen das Platinsalz ab. Durch Abdampfen der Mutterlauge läfst sich eine weitere Quantität desselben gewinnen.

0,287 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,104 Grm. Platin.

0,627 Grm., mit chromsaurem Bleioxyd bei vorgelegten Kupferspähnen verbrannt, gaben 0,309 Grm. Kohlensäure und 0,111 Grm. Wasser.

Demnach in 100 Theilen :

Kohlenstoff	13,44
Wasserstoff	1,96
Platin	36,23.

Berechnet nach der Formel $C_3H_4N_2$, HCl, $PtCl_2$:

Kohlenstoff	3	36	13,12
Wasserstoff	5	5	1,82
Stickstoff	2	28	10,21
Chlor	3	106,5	38,84
Platin	1	98,7	36,01
		274,2	100,00.

Diese Verbindung ist in kaltem Wasser schwer löslich, wird aber leicht von heifsem Wasser aufgenommen und läfst sich ohne eine Zersetzung zu erleiden umkrystallisiren.

Als die braune Mutterlauge, aus der sich das saure oxalsaure Glyoxalin zuerst absetzte, auf dem Wasserbad abgedampft wurde, bemerkte man saure Dämpfe, die offenbar von Ameisensäure herrührten. Nach Entfernung der Oxalsäure war in dieser Mutterlauge nichts mehr enthalten.

Zwei Zersetzungen finden also gleichzeitig bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das Glyoxal statt.

$$1)\quad \underset{\text{Glyoxal}}{3\,(C_2H_2O_2)} + 4\,NH_3 = \underset{\text{Glycosin.}}{N_4\left\{\begin{matrix}C_2H_2\\ C_2H_2\\ C_2H_2\end{matrix}\right.} + 6\,H_2O$$

$$2)\quad 2\,(C_2H_2O_2) + 2\,NH_3 = \underset{\text{Glyoxalin}}{C_3H_4N_2} + \underset{\text{Ameisen-säure.}}{CH_2O_2} + 2\,H_2O.$$

Die zweite Zersetzungsweise nimmt unter den oben erwähnten Versuchsbedingungen die Hauptstelle ein, denn es wird viel mehr Glyoxalin als Glycosin gebildet.

Der Zusammensetzung nach ist das Glyoxalin homolog mit dem Sinnamin.

Ueber Cinnameïn und Peruvin;

von Dr. C. *Kraut.*

Bei der Behufs Bearbeitung der Artikel Styracin, Cinnameïn u. s. w. für Gmelin's Handbuch nothwendig gewordenen genauen Durchsicht der Arbeiten Fremy's, Plantamour's, Kopp's und Scharling's*) über diesen Gegenstand bin ich zu der Ueberzeugung gelangt, dafs die von Scharling für das Cinnameïn aufgestellte Formel $C^{32}H^{14}O^{4}$ die richtige ist und den Schlüssel zu allen früheren Beobachtungen liefert. Nach Scharling ist Cinnameïn = zimmtsaures Peruvin, Peruvin = Benzalkohol, oder ein demselben isomerer Körper. Scharling selbst scheint freilich aufserdem die Existenz eines anderen selbstständigen, vom Benzalkohol verschiedenen Peruvins anzunehmen, das leichter als Wasser ist, aber seine Angaben, und mit mehr Sicherheit noch die Angaben Fremy's und Plantamour's, lassen erkennen, dafs Peruvin ein mit wechselnden Mengen Toluol verunreinigter Benzalkohol, dafs der Zimmtsäureäther Plan-

---

*) Plantamour, diese Annalen XXVII, 329; XXX, 341; Fremy, Ann. chim. phys. LXX, 189; diese Annalen XXX, 328; Scharling, diese Annalen XCVII, 168; E. Kopp, Laurent u. Gerhardt's Compt. rend. chim. 1850, 140.

tamour's reiner Benzalkohol ist. Endlich ist Fremy's, nicht Scharling's Metacinnameïn identisch mit Styracin.

Plantamour vermischte Cinnameïn mit weingeistigem Kali, löste die gebildete Seife in Wasser, destillirte die wässerige Lösung und erhielt so als Destillat Peruvin, als Rückstand zimmtsaures Kali. Er beschreibt das Peruvin als farbloses, stark lichtbrechendes Oel, das etwas *schwerer* als Wasser ist, und fand es bei vorläufiger Analyse bestehend aus (C = 6, H = 1) :

			$C^{14}H^{8}O^{2}$
C	77,09	77,45	77,77
H	9,46	9,14	7,50.

Die Reinheit dieses Products ist Plantamour selbst zweifelhaft.

Vor Plantamour's zweiter Abhandlung erschien Fremy's Arbeit über denselben Gegenstand. Er zersetzte das Cinnameïn durch 24 stündiges Stehen mit concentrirtem wässerigem Kali, und erhielt so zimmtsaures Kali und Peruvin, *leichter* als Wasser und darin wenig löslich, bei niedrigerer Temperatur als Cinnameïn flüchtig, durch Salpetersäure zersetzbar unter Bildung von etwas Bittermandelöl. Einmal abgeschieden ist dieses Peruvin nicht mehr durch schmelzendes Kali zersetzbar. Fremy fand :

		$C^{14}H^{8}$	$C^{14}H^{8}O^{2}$
C	78,52	91,31	77,77
H	9,32	8,69	7,50.

Der gefundene Kohlenstoffgehalt, das geringe spec. Gewicht, die Nichtzersetzbarkeit dieses Körpers durch Kali sprechen dafür, dafs Fremy einen mit Toluol verunreinigten Benzalkohol in Händen hatte, der, von verschiedenen Darstellungen herrührend, mehr oder weniger des durch Zersetzung das Benzalkohols gebildeten Toluols enthalten konnte.

In der zweiten Abhandlung beschreibt Plantamour vier Körper : Zimmtsäureäther und Zimmtsäure, Peruvin und Kohlenbenzoësäure, die er sämmtlich durch Zersetzung des Cinnameïns mit weingeistigem Kali erhielt. Beim Destilliren des mit weingeistigem Kali zersetzten Cinnameïns mit Wasser geht zuerst der Zimmtäther über, erst später bei wiederholtem Nachgiefsen von Wasser auf den trocken gewordenen Rückstand destillirt das Peruvin und der Rückstand enthält *jetzt* die beiden Säuren. Im sogenannten Zimmtsäureäther fand Plantamour :

			$C^{22}H^{12}O^{4}$	$C^{14}H^{8}O^{2}$
C	75,65	74,85	75,00	77,77
H	7,52	7,39	6,82	7,50

Zahlen, die, da Plantamour wohl nur mit Kupferoxyd ohne Sauerstoff verbrannte, durch Verbrennung des Benzalkohols erhalten werden konnten. Den Siedepunkt des fraglichen Körpers fand Plantamour = 205°, Benzalkohol siedet bei 204° (Cannizzaro), Zimmtsäureäther bei 260 bis 265°, nach den übereinstimmenden und von Kopp (261°,6 uncorrigirt) bestätigten Angaben aller Autoren.

„Mit Kalihydrat erhitzt zerlegt es (das zimmtsaure Aethyloxyd) sich in Alkohol und Zimmtsäure, die mit dem Kali in Verbindung bleibt. Es ist bei dieser Zersetzung ziemlich viel Hitze nöthig, das heifst die Flüssigkeit mufs mit dem Kali zur Trockene erhitzt werden, alsdann lassen sich die Alkoholdämpfe anzünden und der Rückstand liefert in Wasser gelöst und mit einer Säure behandelt einen weifsen Niederschlag von Zimmtsäure, der blätterig-krystallinisch ist, wenn er aus der warmen Auflösung gefällt wird“. Plantamour.

Unter diesen Umständen müfste sich der Benzalkohol zerlegen, gemäfs der Gleichung :

$$2\,(C^{14}H^{8}O^{2}) + KO, HO = C^{14}H^{8} + C^{14}H^{7}KO^{4} + 2\,HO.$$

Das brennbare Toluol hielt Plantamour für Weingeist, die Benzoësäure für Zimmtsäure.

Das Peruvin, d. h. das zweite durch Zersetzung des Cinnameïns erhaltene, *leichte* Oel, hat Plantamour dieses Mal nicht analysirt; er erhielt es hellgelb, unlöslich in Wasser, weniger angenehm als Zimmtsäureäther riechend. War es ein Gemenge von Toluol und Benzalkohol, oder reines Toluol, so mufste der Rückstand in der Retorte neben der durch Zerlegung des Cinnameïns gebildeten Zimmtsäure, auch Benzoësäure als Zersetzungsproduct des Benzalkohols enthalten. In der That fand Plantamour aufser Zimmtsäure eine zweite Säure, die Kohlenbenzoësäure, deren Eigenschaften mit denen der amorphen Benzoësäure E. Kopp's vollständig übereinstimmen (vgl. Gmelin VI, 36 u. 37. Daselbst ist der Schmelzpunkt der Kohlenbenzoësäure zu 150° anstatt zu 105° angegeben). Wie Plantamour fand auch Kopp in der nicht durch Destillation gereinigten amorphen Benzoësäure einen zu hohen Kohlenstoffgehalt, der bei fortgesetztem Reinigen sich verminderte und endlich auf den der Benzoësäure herabsank.

Metacinnameïn erhielt Fremy beim Erkalten des in schwachem Weingeist gelösten Cinnameïns unter 0°, wo es herauskrystallisirte, eine neutrale, bei gewöhnlicher Temperatur feste, leicht schmelzbare, nicht in Wasser, aber in Weingeist und Aether lösliche Substanz. Fremy fand

		$C^{36}H^{16}O^{4}$
C	80,78	81,90
H	6,05	6,04.

Durch Behandeln mit Kalihydrat lieferte Metacinnameïn unter Wasserstoffentwicklung zimmtsaures Kali, durch Chlor *Chlorcinnamyl*, während das Cinnameïn *Chlorbenzoyl* lieferte. Da nun Scharling Styracin im Perubalsam nachwies, so ist an

der Identität beider Körper, des Styracins und des Metacinnameïn's Fremy's, wohl nicht zu zweifeln.

Peruvin, Kohlenbenzoësäure und Metacinnameïn Fremy's sind demnach als selbstständige Verbindungen zu streichen. Cinnameïn ist zimmtsaurer Benzalkohol, der mit Kali zerfällt in zimmtsaures Kali und Benzalkohol, welcher letzterer dann wieder Toluol und Benzoësäure liefern kann.

Hannover, 30. April 1858.

Ueber das Verhalten einiger organischer Chlor- und Nitroverbindungen zu Wasserstoff aus Zink und verdünnter Säure;

von Dr. *Anton Geuther.*

I. *Anderthalb-Chlorkohlenstoff* (C^4Gl^6). — Bringt man denselben in ein Kölbchen mit granulirtem Zink und Wasser und giebt sodann von Zeit zu Zeit etwas Schwefelsäure zu, so dafs immer eine mäfsige Entwickelung von Wasserstoffgas stattfindet, so geschieht nach mehrstündiger*) Einwirkung die vollständige Umwandlung desselben in *Einfach-Chlorkohlenstoff* (C^4Gl^4).

Man läfst die Gasentwickelung, nachdem schon nur flüssiger Chlorkohlenstoff vorhanden ist, noch einige Zeit fortgehen und destillirt dann das Product mit den Wasserdämpfen über. Es ist gut, zum Zweck einer rascheren Reduction viel

*) Eine niedere Temperatur scheint der Umwandlung günstiger zu sein und dieselbe rascher zu beenden, wahrscheinlich weil die Wasserstoffentwickelung dann weniger stürmisch ist.

Zink anzuwenden und öfters umzuschütteln, damit der feste Chlorkohlenstoff zwischen den einzelnen Zinkkörnern fest gehalten wird, denn nur da, wo er das Zink berührt, geschieht die Wegnahme von Chlor, unter Bildung von Salzsäure.

Von dem auf diese Weise dargestellten Einfach-Chlorkohlenstoff lieferten 0,3370 Grm. 1,175 Grm. AgGl, was 0,290 Grm. Gl entspricht :

	berechnet	gefunden
C	14,49	(13,95 Regnault)
Gl	85,51	86,0.

Sein Siedepunkt liegt genau bei 116°,7; Regnault fand ihn 122°. Sein spec. Gewicht bei 10° ist 1,612 (1,619 bei 20° Regnault).

Da die Darstellung auf diese Weise ziemlich rasch, nett und ohne Verlust vor sich geht, so ist sie den andern bisher bekannten Methoden, der Faraday'schen sowohl, wobei der Dampf von Anderthalb-Chlorkohlenstoff zur völligen Zersetzung mehreremal durch ein mit Porcellanstücken gefülltes schwach glühendes Rohr geleitet wird, als der Regnault'schen, wo man mit Hülfe alkoholischer Schwefelkaliumlösung den erwähnten Chlorkohlenstoff zersetzt, vorzuziehen.

Sehr merkwürdig ist es, dafs die Bildung von Einfach-Chlorkohlenstoff nur bei Anwendung von Schwefelsäure zur Wasserstoffentwickelung gelingt, nicht aber bei Anwendung von Salzsäure *).

---

*) Man könnte geneigt sein, den Grund davon in einer Verschiedenartigkeit der auf diese verschiedenen Weisen entwickelten Wasserstoffgase zu suchen. Ich habe mich indessen überzeugt, dafs die Bildung von Ammoniak aus Salpetersäure wenigstens bei Anwendung von verdünnter Salzsäure und Zink (100 CC. Wasser, 4 CC. rauchende Salzsäure und 4 CC. concentrirte Salpetersäure) eben so leicht geschieht, als bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure und Zink.

II. *Zweifach-Chlorkohlenstoff* (C^2Gl^4). — Läfst man in einem Kölbchen, worauf ein Kork mit einem offenen Glasrohr zur Verdichtung der gebildeten Dämpfe gesteckt ist, Zink und verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure auf Zweifach-Chlorkohlenstoff einwirken, so wird derselbe, wenn für die Entwickelung eines mäfsigen Stroms von Wasserstoffgas gesorgt ist, schon im Verlauf eines Tages fast vollständig in *Chloroform* (C^2HGl^3) und Salzsäure verwandelt. Man erkennt die Bildung einer gewissen Menge von Chloroform bald daran, dafs die anfänglich vorhandene Entwickelung *kleiner* Bläschen von Wasserstoffgas verschwindet und auch bei neuem Zusatz von Säure nicht wieder auftritt, dagegen sich das Gas in *grofsen* Blasen am Zink anhäuft und dann entweicht*). Der gewürzhafte Geruch des Chlorkohlenstoffs verschwindet allmälig und macht dem süfslichen des Chloroforms Platz.

Man destillirt das entstandene Chloroform aus dem Kölbchen ab und trennt es durch Rectification vom noch unzersetzt vorhandenen Zweifach-Chlorkohlenstoff, indem man das bis 65° übergehende Product für sich auffängt. Das über 65° siedende wird bei nochmaliger Behandlung mit Zink und Säure völlig in Chloroform verwandelt. Das bei der Rectification zuerst übergehende enthält gewöhnlich etwas von einem niedriger siedenden Product, durch die weitergehende Einwirkung des Wasserstoffs auf das Chloroform entstanden, und fängt dann einige Grade unter 60° zu sieden an. Die Menge dieser Beimischung variirt natürlich nach der Dauer der Einwirkung, und ist, wenn selbige nicht übermäfsig lange währt, nur sehr gering.

---

*) Das Chloroform besitzt nämlich die Eigenthümlichkeit, mit Zink und Wasser zusammengebracht bei Zusatz von Schwefelsäure die Wasserstoffentwickelung fast ganz aufzuheben. Nur allmälig erscheinen am Zink grofse Blasen. Wahrscheinlich besitzt es grofse Adhäsion zum Zink und überzieht dasselbe, es vor der Auflösung schützend.

Ein solches, nach dem Trocknen über Chlorcalcium rectificirtes Product, das zwischen 57° und 62° übergegangen war (= a), lieferte bei der Analyse folgende Resultate :

0,2260 Grm. Substanz gaben 0,8085 Grm. Chlorsilber = 0,200 Grm. Chlor.

Das spec. Gewicht betrug 1,472 bei 16°,5. (Liebig fand für Chloroform 1,480 bei 18°; Regnault 1,491 bei 17°.)

Das darauf zwischen 62° und 67° übergegangene Product (= b) lieferte bei der Analyse folgende Werthe :

0,3045 Grm. Substanz gaben 1,1010 Grm. Chlorsilber = 0,272 Grm. Єl.

Von einer zweiten Darstellung wurde bei der Rectification das zwischen 55° und 60° Uebergehende besonders und das zwischen 60° und 65° Uebergehende für sich aufgefangen.

0,3182 Grm. des ersteren (= a') lieferten, wie Herr Harris gefunden hat, 1,1302 Grm. Chlorsilber = 0,2796 Grm. Chlor; und 0,3303 Grm. des letzteren (= b') 1,1858 Grm. Chlorsilber = 0,293 Grm. Chlor.

	berechnet	gefunden			
C^2	10,07	—	—	—	—
H	0,84	—	—	—	—
$Єl^3$	89,09	a 88,49	b 89,32	a' 87,86	b' 88,79.

Es zeigt sich sonach bei dem Zweifach-Chlorkohlenstoff eine andere Einwirkung des Wasserstoffgases, als bei dem Anderthalb-Chlorkohlenstoff. Bei ersterem findet ein Austausch von Chlor- und Wasserstoffatomen statt, während bei letzterem 2 Atome Chlor einfach weggenommen werden, ohne dafs Wasserstoff dafür in die Verbindung aufgenommen würde.

Regnault hat bereits Chloroform zugleich mit Methylenchlorür, Chlormethyl und Sumpfgas bei der Einwirkung von

Kaliumamalgam auf den in wässerigem Alkohol gelösten Zweifach-Chlorkohlenstoff erhalten. Die Einwirkung hierbei geht aber, wie das Auftreten der letzteren Producte zeigt, sehr tief, während nach der eben beschriebenen Methode diefs nicht der Fall ist, sondern immer zuerst das niedere Chlorproduct allein entsteht.

Läfst man das gebildete Chloroform noch länger mit Zink und Säure in Berührung, so findet ein bei der Rectification sich zu erkennen gebendes Sinken des Siedepunkts immer mehr statt, indem es jedenfalls in das Methylenchlorür ($C^2H^2Cl^2$), welches bei 30⁰ siedet, übergeht. Ein solcher etwa 5 Tage mit Zink und verdünnter Säure in Berührung befindlicher Zweifach-Chlorkohlenstoff gab ein Product, welches bei 47⁰ zu sieden begann und bis 58⁰ vollkommen übergegangen war.

Der angewandte Zweifach-Chlorkohlenstoff war aus Schwefelkohlenstoff und Chlorgas dargestellt; derjenige, aus welchem Regnault das Chloroform und die übrigen Zersetzungsproducte darstellte, durch Einwirkung trockenen Chlorgases im Sonnenlicht auf Chloroform erhalten. Die Identität der auf beide Weisen erhaltenen Chlorkohlenstoffe giebt sich also auch durch die Bildung gleicher Zersetzungsproducte zu erkennen. Die indirecte Bildung des Chloroforms aus dem Schwefelkohlenstoff giebt jedenfalls einen der kürzesten Wege ab, aus anorganischen Verbindungen organische darzustellen.

Was die Reinigung des Zweifach-Chlorkohlenstoffs vom Schwefelkohlenstoff betrifft, von welch' letzterem er gewöhnlich mehr oder weniger beigemengt enthalten kann, so ist dieselbe nach den angegebenen Methoden schwierig. Kolbe hat vorgeschlagen, ihn längere Zeit mit Kalilauge stehen zu lassen; bei nur etwas erheblicher Menge von Schwefelkohlenstoff sind dann aber wenigstens mehrere Tage nöthig. Durch Rectification gelingt es ebenfalls nicht, eine Trennung zu

bewirken. Sehr leicht und fast völlig ohne Verlust von Zweifach-Chlorkohlenstoff kann die Trennung auf folgende Weise bewerkstelligt werden. Man giebt zu dem Gemisch beider so viel Alkohol, dafs eine vollständige Lösung eintritt und fügt dann zu dieser allmälig so lange alkoholische Kalilösung, bis die Farbe der Flüssigkeit nicht mehr dunkeler gelbroth wird. Der Zweifach-Chlorkohlenstoff wird bekanntlich durch die alkoholische Kalilösung fast kaum verändert, während der Schwefelkohlenstoff zur Bildung von xanthogensaurem Kali verbraucht wird. Man kann durch gelindes Erwärmen die Bildung von letzterem befördern. Sodann giefst man die Flüssigkeit in viel Wasser, wodurch der Zweifach-Chlorkohlenstoff abgeschieden wird. Durch öfteres Waschen mit Wasser wird er völlig gereinigt.

Wendet man zur Darstellung von Chloroform ein schwefelkohlenstoffhaltiges Product an, so wird der Geruch des ersteren durch gebildeten Einfach-Schwefelkohlenstoff unangenehm.

III. *Nitrobenzol* ($C^{12}H^{5}NO^{4}$). — Bringt man in einem Kochfläschchen Zink, verdünnte Schwefel- oder Salzsäure mit Nitrobenzol zusammen und sorgt durch allmäliges weiteres Zugiefsen von Säure für eine Fortentwickelung von Wasserstoffgas, so verschwindet allmälig das Nitrobenzol, indem es sich in *Anilin* verwandelt. Schon nach kurzer Zeit der Einwirkung kann man sehr deutlich die characteristischen Anilinreactionen mit Eisenchlorid, doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhalten.

Während 12 Stunden kann man auf diese Weise ohne weitere Mühe viel Nitrobenzol in Anilin verwandeln. Die Base erhält man für sich rein, wenn man die über dem Zink befindliche Flüssigkeit, worin sie als Salz vorhanden ist, mit

einem Ueberschufs an Natronlauge destillirt; sie geht dann mit den Wasserdämpfen über.

Zur Bestätigung, dafs die entstandene Base Anilin ist, diente, aufser Geruch und den obigen Reactionen, ihr ölförmiger Zustand, ihre gröfsere Schwere als Wasser und die Schwerlöslichkeit des in Nadeln krystallisirenden oxalsauren Salzes.

Salzsäure ist bei der Darstellung von Anilin, der leichteren Löslichkeit des sich bildenden Zinkchlorids halber, der Schwefelsäure vorzuziehen.

IV. *Salpetrigsäure-Aether* (C^4H^5O, NO^3). — Derselbe wurde in ein granulirtes Zink und Wasser enthaltendes Kochfläschchen, worauf ein Kork mit einem langen Glasrohr versehen sich befand, gegeben.

Das Ganze wurde in Eiswasser gesetzt und dann nach und nach Salzsäure zugemischt, so dafs immer eine gelinde Wasserstoffgasentwickelung vorhanden war. Der Aether verschwand allmälig. Darauf wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge destillirt und das Destillat in Salzsäure aufgefangen. Dieselbe liefs beim Eindampfen zur Trockne eine im Verhältnifs zum Aether bedeutende Menge eines weifsen Rückstandes, der meist aus Salmiak bestand, denn durch ein Gemisch von Alkohol und Aether konnte nur wenig gelöst werden. Das Platinsalz der auf diese Weise ausgezogenen und einmal umkrystallisirten Verbindung enthielt 42,4 pC. Platin bei Anwendung von 0,3160 Grm. Platinsalz, woraus hervorzugehen scheint, dafs es ein Gemenge von Platinsalmiak (44,2 pC. Pt) und Aethylaminplatinchlorid (39,4 pC. Pt) gewesen ist.

Die Entstehung einer nur so geringen Menge Aethylamins hat wohl einestheils in der leichten Zersetzbarkeit

des Salpetrigsäure-Aethers für sich, woher jedenfalls das gebildete Ammoniak stammt, als in seiner specifischen Leichtigkeit seinen Grund, wodurch er der unmittelbaren Berührung mit dem Zink entgehl. Dieser Uebelstand kann selbst durch häufiges Schütteln nicht aufgewogen werden.

Göttingen, den 20. Juni 1858.

Ueber die Darstellung der Cyansäure und des Amelids aus dem Harnstoff;

von *C. Weltzien.*

In der chemischen Section der Naturforscherversammlung zu Bonn hatte ich im vergangenen Herbste eine kurze Mittheilung über die Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Harnstoff gemacht und hierbei erwähnt, dafs Cyansäure aufträte, dafs es mir aber nicht geglückt sei, dieselbe zu condensiren, sondern dafs ich stets nur Cyamelid erhalten hätte. Diese Condensation ist mir jetzt gelungen. Wenn man nämlich Harnstoff mit wasserfreier Phosphorsäure ungefähr in dem Verhältnifs gleicher Aequivalente (ich wandte gewöhnlich 25 bis 20 Grm. Harnstoff an) in einem Kolben mengt, welcher mit mehreren Uförmigen, in einer Kältemischung befindlichen Röhren verbunden ist, so tritt beim Erwärmen gewöhnlich bei 40° (25° bei einem Versuche) die Reaction ein und die Temperatur steigert sich rasch auf 130 bis 150°. Dabei condensirt sich in der ersten Röhre eine namhafte Menge Cyansäure, in der zweiten erhält man meistens nur noch Cyamelid. Niemals gelang es mir, die Condensation vollständig zu machen, weil bei der Reaction eine

gewisse Quantität von Kohlensäure gebildet wird, welche die durch den stechenden Geruch ihrer Dämpfe leicht erkennbare Cyansäure mitreifst.

Die Reaction verläuft in kurzer Zeit und ist so schön, dafs ich dieselbe in meinen Vorlesungen zeige.

Die Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf Harnstoff geht nach zwei Richtungen vor sich :

1) Ein Theil des Harnstoffs zerfällt in Cyansäure, Cyanursäure und Ammoniak, welches letztere von der Phosphorsäure gebunden wird (meines Wissens der erste bekannte Fall dieser Art der Einwirkung der Phosphorsäure auf organische stickstoffhaltige Verbindungen) :

$$N\left\{\begin{matrix} N\left\{\begin{matrix} C^2\overset{\prime\prime}{O}^2 \\ H^2 \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. = NH_3 + N\left\{\begin{matrix} C^2\overset{\prime\prime}{O}^2 \\ H \end{matrix}\right.$$

Die Cyansäure wird theils als solche gewonnen, theils erhält man Cyamelid. Hierbei tritt noch ein Körper in sehr geringer Menge auf, welcher die gröfste Familienähnlichkeit mit der Cyanursäure zeigt. Die bisher gewonnenen Mengen reichten aber zur Festsetzung seiner Natur nicht aus.

Er bildet vollkommen durchsichtige silberglänzende Prismen oder nadelförmige Aggregationen. Nach einer von Herrn Dr. Schabus mir gemachten Mittheilung gehören die Krystalle wahrscheinlich dem rhombischen Systeme an, denn die häufigsten Formen bestehen aus den 3 Pinakoïdflächen; an einzelnen Individuen sind auch noch die Flächen eines rhombischen Prismas und die eines Domas erkennbar. Die Verbindung ist in Wasser löslicher als die Cyanursäure, und unterscheidet sich, abgesehen von der Krystallform, leicht dadurch, dafs sie kein Krystallwasser enthält und defshalb auch nicht verwittert. Uebrigens bildet sie eine ähnliche Kupferammoniumverbindung, wie die Cyanursäure und Fulminursäure, aber von anderer Farbe und in Wasser löslicher.

2) Ein anderer Theil des Harnstoffs spaltet sich in Wasser und in Körper, welche zur Gruppe des Cyanamins gehören:

$$N\left\{\begin{matrix} N\left\{\begin{matrix} C^2\overset{''}{O}^2 \\ H^2 \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. = N\left\{\begin{matrix} C^2N \\ H \\ H \end{matrix}\right. + H^2O^2.$$

Es mögen mehrere derartige Verbindungen entstehen. Mit Bestimmtheit konnte ich nur das Amelid nachweisen, welches schon Gerhardt als Zersetzungsproduct des Harnstoffs beim Erwärmen desselben bis auf 120° anführt.

$$\begin{matrix} \text{Harnstoff} & & \text{Amelid} \\ 3\,N\left\{\begin{matrix} N\left\{\begin{matrix} C^2\overset{''}{O}^2 \\ H^2 \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right. & = & N\left\{\begin{matrix} N\left\{\begin{matrix} C^2\overset{''}{O}^2 \\ H^2 \end{matrix}\right. \\ N\left\{\begin{matrix} C^2\overset{''}{O}^2 \\ H^2 \end{matrix}\right. \\ C^2N \end{matrix}\right. + 2\,NH^3 + H^2O^2. \end{matrix}$$ Oder:

$$3\,N^2\left\{\begin{matrix} C^2\overset{''}{O}^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right. = N^3\left\{\begin{matrix} C^2\overset{''}{O}^2\,.\,H \\ C^2\overset{''}{O}^2\,.\,H \\ C^2N\,.\,H^2 \end{matrix}\right. + 2\,NH^3 + H^2O^2.$$

Die Analysen gaben folgende Resultate:

I. 0,2218 Grm. gaben 0,2322 Grm. $\ddot{C}$ und 0,0836 Grm. $\dot{H}$.

II. 0,226 Grm. lieferten 0,227 Grm. $\ddot{C}$ und 0,0848 Grm. $\dot{H}$.

III. 0,111 Grm. lieferten 0,111 Grm. $\ddot{C}$ und 0,0414 Grm. $\dot{H}$.

IV. 0,1582 Grm. gaben 64,0 CC. Stickgas bei 757 MM. Barometerstand und 26°,5; = 0,0701582 Grm. N.

V. 0,1898 Grm. gaben 77,0 CC. Stickgas bei 757 MM. Barometerstand und 27°,4; = 0,0839873 Grm. N.

Amelid		I.	II.	III.	IV.	V.
C^6 = 36	28,1	28,5	27,4	27,3	—	—
H^4 = 4	3,1	4,1	4,1	4,1	—	—
N^4 = 56	43,8	—	—	—	44,3	44,2
O^4 = 32	25,0	—	—	—	—	—

Ich hatte diese Arbeit unter der Voraussetzung unternommen, dafs das Anhydrid der Phosphorsäure bei seiner Einwirkung auf Harnstoff unter Wasserentziehung Cyanamin oder Derartiges liefern müsse, was sich auch bestätigt hat *).

Diese Reaction ist der von **Wertheim** bei der Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Conydrin beobachteten, wobei Coniin entsteht, vergleichbar.

$$N\left\{\begin{matrix}C^{16}H^{15}O^{2}\\H^{2}\end{matrix}\right. = N\left\{\begin{matrix}C^{16}H^{13}\\H^{2}\end{matrix}\right. + 2\,HO.$$

In der Harnsäure und den von ihr derivirenden Körpern können ebenfalls solche Umlagerungen von

$$N^{2}\left\{\begin{matrix}C^{2}O''^{2}\\H^{2}\\H^{2}\end{matrix}\right. \text{ in } N\left\{\begin{matrix}C^{2}N\\H\\H\end{matrix}\right. + 2\,HO$$

angenommen werden, z. B.:

Alloxan **) $(C^{8}H^{2}N^{2}O^{8})$ — Uramil $(C^{8}H^{5}N^{3}O^{6})$ — Purpursäure $(C^{16}H^{5}N^{5}O^{12})$

$$N^{2}\left\{\begin{matrix}C^{2}O''^{2}\\C^{6}O''^{4}\\H^{2}\end{matrix}\right\}O^{2} + N^{3}\left\{\begin{matrix}C^{2}O''^{2}\,.\,H\\C^{6}O''^{4}\,.\,H\\H^{3}\,.\end{matrix}\right. - H^{2}O^{2} = N^{4}\left\{\begin{matrix}C^{2}O''^{2}\,.\,C^{2}N\,.\,H\\C^{6}O''^{4}\,.\,C^{6}O''^{4}\\H^{4}\end{matrix}\right\}O^{2}$$

---

*) Bei dieser Veranlassung versuchte ich auch die Einwirkung des Anhydrits der Phosphorsäure auf kohlensaures Ammonium und auf kohlensaures Biammonium, in der Hoffnung, bei der ersten Reaction Cyansäure, bei der zweiten Harnstoff zu erhalten:

$$H\,.\left.\begin{matrix}C^{2}O''^{2}\\NH^{4}\end{matrix}\right\}O^{4} = N\left\{\begin{matrix}C^{2}O''^{2}\\H\end{matrix}\right. + 4\,HO$$

$$NH^{4}\,.\left.\begin{matrix}C^{2}O''^{2}\\NH^{4}\end{matrix}\right\}O^{4} = N^{2}\left\{\begin{matrix}C^{2}O''^{2}\\H^{2}\\H^{2}\end{matrix}\right. + 4\,HO$$

Die Versuche gaben keine Resultate, wurden übrigens auch zu wenig variirt.

**) Alloxan und Purpursäure als oxydirtes Ammoniak geschrieben wie:
Triäthylphosphinoxyd $P(C^{4}H^{5})^{3}O^{2}$ (Hofmann)
Stibmethyloxyd $Sb(C^{2}H^{2})^{3}O^{2}$
Benzaminsäure $N\left\{\begin{matrix}C^{14}H^{5}O^{2}\\H^{2}\end{matrix}\right\}O^{2}$ u. s. w.

Ferner :

$$\underset{(C^8H^2N^2O^8)}{\text{Alloxan}} + \underset{(C^2H^4N^2O^2)}{\text{Harnstoff}} \qquad \underset{C^{10}H^4N^4O^6}{\text{Harnsäure}}$$

$$N^2\left\{\begin{matrix} C^2O''^2 \\ C^6O''^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2 + N^2\left\{\begin{matrix} C^2O''^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right. - H^2O^2 - O^2 = N^3\left\{\begin{matrix} C^2O''^2 - C^2N \\ C^6O^4 - H \\ H^3 \end{matrix}\right.$$

Bei der Bildung von Micomelinsäure wird auch noch das Radical C^6O^4 durch die Einwirkung von Ammoniak zu $C^2N + C^4O^2 + H^2O^2$:

$$\underset{(C^8H^2C^2O^8)}{\text{Alloxan}} \qquad \underset{(C^8H^4N^4O^4)}{\text{Micomelinsäure *)}}$$

$$N^2\left\{\begin{matrix} C^2O''^2 \\ C^6O''^4 \\ H_2 \end{matrix}\right\}O^2 + 2\,NH^3 - H^4O^4 = N^2\left\{\begin{matrix} C^2N\,.\,C^2N \\ C^4O''^2 \\ H^2 \\ \overline{H} \\ H \end{matrix}\right\}O^2.$$

Carlsruhe, im Juni 1858.

Ueber einige Quecksilberverbindungen des Tetramethyl- und Tetraäthylammoniums;

von *H. Rifse*,

Assistent am chemischen Laboratorium der polytechnischen Schule in Carlsruhe.

Das Tetraäthylammoniumjodid löst nach den Untersuchungen von Hofmann**) eine grofse Menge Quecksilberjodid auf und bildet mit 5 Mol. desselben einen krystallisirbaren Körper; desgleichen besteht eine Verbindung

---

*) Nach dem Typus Ammoniumoxydhydrat geschrieben.

**) Diese Annalen LXXVIII, 273.

von Tetraäthylammoniumchlorid mit 5 Mol. Quecksilberchlorid.

Durch die Einwirkung von metallischem Quecksilber auf eine alkoholische Lösung von Tetraäthylammoniumtrijodid könnte eine Verbindung von 1 Mol. Tetraäthylammoniumjodid mit 2 Mol. Quecksilberjodid entstehen.

$$NAe^4J^3 + 2\ Hg = NAe^4J + 2\ HgJ.$$

In der That bildet sich hierbei in der Wärme, ohne Ausscheidung von Quecksilberjodür, ein in Wasser kaum, in heifsem Weingeist löslicher und beim Erkalten in hellgelben, glänzenden, schuppigen Krystallen sich ausscheidender Körper.

0,5098 Grm. gaben 0,1682 HgS, entsprechend 28,44 pC. Hg
und 0,5080 AgJ, „ 53,85 „ J.

Diese Analyse stimmt mit der für die Reaction angeführten Formel wohl überein, welche verlangt :

Hg	28,13
J	53,58.

Da von Tetramethylammonium zwei Hyperjodide, nämlich das Tri- und Pentajodid, bekannt sind, so liefs sich erwarten, dafs bei der Einwirkung von metallischem Quecksilber auf dieselben zwei verschiedene Doppelverbindungen von Tetramethylammoniumjodid mit Quecksilberjodid entstehen würden.

Läfst man metallisches Quecksilber auf eine heifse alkoholische Lösung von Tetramethylammoniumtrijodid einwirken, so wird dieselbe ohne Bildung von Quecksilberjodür entfärbt, und es scheidet sich beim Erkalten eine schön hellgelbe, in kleinen Prismen krystallisirende Verbindung aus, die in kaltem Weingeist dagegen ziemlich leicht löslich ist.

Nach der Art ihrer Bildung mufste diese Verbindung der Aethylverbindung correspondiren und ihre Formel

$$NMe^4J + 2\ HgJ$$

sein. Nachstehende Analysen haben diefs bestätigt.

I. 0,2783 Grm. gaben 0,0970 HgS, entsprechend 30,04 pC. Hg und
0,3015 AgJ, „ 58,54 „ J.
II. 0,8260 Grm. gaben 0,2900 HgS, „ 30,27 „ Hg und
0,8893 AgJ, „ 58,18 „ J.

III. Die Menge des vom Tetramethylammoniumtrijodid aufgenommenen Quecksilbers wurde auch direct bestimmt. 0,9602 Grm. NMe^4J^3 in heifsem Weingeist gelöst und mit überschüssigem Quecksilber geschüttelt nahmen 0,4194 Grm. Hg auf, woraus sich der Quecksilbergehalt der entstandenen Verbindung zu 30,40 pC. berechnet.

Die Formel $NMe^4J + 2\,HgJ$ verlangt :

Hg 30,53
J 58,17.

Unterwirft man eine heifse Lösung von Tetramethylammoniumpentajodid derselben Einwirkung, so könnte, analog der Bildung der vorhergehenden Salze, eine Verbindung mit 4 Mol. Quecksilberjodid entstehen :

$$NMe^4J^5 + 4\,Hg = NMe^4J + 4\,HgJ.$$

Die Reaction ist indessen nicht so einfach, indem unter Entfärbung der Lösung Quecksilberjodür abgeschieden wird; beim Erkalten der überstehenden weingelben Lösung krystallisiren sehr schöne citrongelbe wachsglänzende Schuppen heraus, welche gewöhnlich mit feinen hellgelben Krystallen gemengt erscheinen. Diese hellgelben Krystalle sind durch eine weitere Zersetzung des citrongelben Salzes entstanden, und ihre Bildung kann dadurch vermieden werden, dafs man die Reaction unterbricht, sobald die Entfärbung der alkoholischen Lösung eingetreten ist.

Das citrongelbe Salz zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse, wie das oben beschriebene hellgelbe Methylsalz, nur dafs es noch schwerer, als jenes, in kaltem Weingeist lös-

lich ist, so dafs es sich aus der Lösung beider Salze stets zuerst ausscheidet. In kaltem Wasser ist es kaum löslich, von warmem wird es unter Ausscheidung von rothem Quecksilberjodid zersetzt.

Die Analysen gaben folgende Resultate :

I. 0,2700 Grm. gaben 0,1083 HgS, entsprechend 34,55 pC. Hg
und 0,2861 AgJ, „ 57,30 „ J.

II. 0,1732 Grm. gaben 0,0704 HgS, entsprechend 35,04 pC. Hg
und 0,1834 AgJ, „ 57,22 „ J.

Hieraus berechnet sich die Formel

$$NMe^4J + 3\ HgJ,$$

welche verlangt :

Hg	34,02
J	57,59.

Diese Verbindung enthält also drei Mol. Quecksilberjodid, während die Analyse der ersteren deren nur zwei ergab. Auch läfst sie sich leicht aus jener darstellen, wenn man dieselbe mit einem Aequivalent Quecksilberjodid behandelt. Das Quecksilberjodid wird mit grofser Leichtigkeit aufgelöst und beim Erkalten krystallisirt das citrongelbe Salz heraus :

I. 0,4583 Grm. gaben 0,1829 HgS, entsprechend 34,41 pC. Hg
und 0,4852 AgJ, „ 57,22 „ J.

Umgekehrt kann man durch längere Einwirkung von metallischem Quecksilber auf das citrongelbe Salz die hellgelbe Verbindung erhalten, wobei zugleich Quecksilberjodür gebildet wird. Die hellgelben Krystalle, welche sich, wie bemerkt worden, bei der Darstellung des citrongelben Salzes bilden, sind auf diese Weise entstanden.

Es wurden diese beiden beschriebenen Verbindungen auch direct durch Zusammenbringen von Tetramethylammoniumjodid und Quecksilberjodid dargestellt.

Behandelt man in heifser weingeistiger Lösung einen Ueberschufs von Tetramethylammoniumjodid mit Quecksilberjodid, so scheidet sich zuerst das überschüssige Tetramethylammoniumjodid aus, da dasselbe in Weingeist sehr schwer löslich ist, und dann, beim Erkalten, krystallisirt das hellgelbe Doppelsalz mit 2 Mol. Quecksilberjodid heraus.

I. 0,4774 Grm. gaben 0,1671 HgS, entsprechend 30,17 pC. Hg und
0,5163 AgJ, „ 58,45 „ J.

Wendet man einen Ueberschufs von Quecksilberjodid an, so krystallisirt beim Erkalten das citrongelbe Salz heraus, während die Mutterlauge Krystalle von Quecksilberjodid giebt.

I. 0,4176 Grm. gaben 0,1701 HgS, entsprechend 35,11 pC. Hg und
0,4430 AgJ, „ 57,33 „ J.

Das Salz besitzt also dieselbe Formel, wie das aus dem Pentajodid dargestellte.

Die Analyse der beschriebenen Verbindungen zeigte Anfangs einige Schwierigkeiten. Weder durch Glühen mit Aetzkalk, noch durch Fällen des Quecksilbers in der alkoholischen Lösung durch Schwefelwasserstoff und nachheriger Bestimmung des Jods durch Silbersolution wurden übereinstimmende Werthe erhalten. Am zweckmäfsigsten zeigte sich folgende Methode, nach welcher auch sämmtliche Analysen ausgeführt wurden. Die Verbindung wurde mit reiner Kalilauge digerirt, wobei sich ein rother quecksilberoxyd- und quecksilberjodidhaltiger Niederschlag ausschied. Hierauf wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das sich bildende Schwefelquecksilber löste sich beim längeren Durchleiten von Schwefelwasserstoff in dem gebildeten Schwefelkalium zu einer klaren Flüssigkeit auf, aus welcher es durch Essigsäure wieder herausgefällt wurde. Das Schwefelquecksilber wurde abfiltrirt, in Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem

Kali gelöst und noch einmal als Schwefelquecksilber gefällt und gewogen. Aus dem Filtrat wurde der Schwefelwasserstoff durch gelindes Erwärmen vertrieben und das Jod durch eine stark mit Salpetersäure versetzte Silberlösung als Jodsilber gefällt und gewogen.

Carlsruhe, Juni 1858.

Ueber das Arbutin und seine Verwandlungen; von *A. Strecker* *).

In den Blättern der Bärentraube (Arctostaphylos uva ursi) fand Kawalier (1852) einen krystallisirten Bitterstoff, welchen er *Arbutin* nannte, und dessen Zusammensetzung er durch die Formel $C_{32}H_{22}O_{19} + 2HO$ ausdrückte. Kawalier beobachtete ferner, dafs das Arbutin bei der Behandlung mit Emulsin sich in Traubenzucker und einen anderen krystallisirbaren Körper spaltet, den er *Arctuvin* nannte, und dessen Zusammensetzung er durch $C_{20}H_{10}O_7$ darstellte. Die Spaltung des Arbutins erklärte er sonach durch die Gleichung :

$$\underset{\text{Arbutin}}{C_{32}H_{22}O_{19}} = \underset{\text{Arctuvin}}{C_{20}H_{10}O_7} + \underset{\text{Traubenzucker.}}{C_{12}H_{12}O_{12}}$$

Da die Folia uvae ursi in Norwegen in grofser Menge gesammelt und theils in den Apotheken, theils zur Bereitung von Dinte benutzt werden, so fand ich Veranlassung, den Bitterstoff einer weiteren Untersuchung zu unterwerfen.

Ich stellte das Arbutin durch Auskochen der Blätter mit Wasser, Fällen des Filtrats mit basisch-essigsaurem Bleioxyd

---

*) Aus den gelehrten Anzeigen der k. Academie der Wissenschaften zu München, Nr. 69.

und Eindampfen der durch Schwefelwasserstoff von Blei befreiten Lösung dar. Die beim Stehen der concentrirten Flüssigkeit sich abscheidenden Krystalle liefsen sich leicht durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle in farblosen seideglänzenden Nadeln erhalten. Sie zeigten die Eigenschaften, welche Kawalier von dem Arbutin angegeben hat; sie sind in kochendem Wasser sehr leicht löslich, weniger in kaltem Wasser, in Alkohol und fast nicht in Aether. Sie schmecken bitter, reagiren neutral, werden durch Metallsalze nicht gefällt und geben mit schwefelsaurem Kupferoxyd und überschüssigem Kali versetzt eine dunkelblaue Lösung, aus welcher beim Kochen kein Kupferoxydul niederfällt.

Auch die Analyse der Krystalle gab Zahlen, welche den von Kawalier gefundenen nahe stehen; ich drücke die Zusammensetzung durch eine von der Kawalier's ganz verschiedene Formel aus, welche aus der Zusammensetzung der Spaltungsproducte, wie ich sogleich zeigen will, sich ergiebt, nämlich durch $C_{24}H_{16}O_{14}$. Die Analysen ergaben nämlich für die wasserfreie Substanz :

	Berechnet		Gefunden			
			Strecker		Kawalier	
			a.	b.		
C_{24}	144	52,6	52,5	53,1	52,4	52,6
H_{16}	16	5,9	5,9	5,9	6,2	6,1
O_{14}	112	41,5	—	—	—	—
	272	100,0.				

a. bei 100° getrocknet, b. geschmolzen bei 170°.

Das krystallisirte Arbutin enthält 1 Aeq. Wasser mehr, was bei 100° weggeht.

	Berechnet	Gefunden	
C_{24}	51,2	51,0	49,9
H_{17}	6,1	6,3	6,3
O_{15}	42,7	—	—
	100,0.		

Kocht man Arbutin mit verdünnter Schwefelsäure, so bemerkt man kaum eine Veränderung der Lösung; sie hat jedoch hierdurch die Fähigkeit erhalten, alkalische Kupferoxydlösungen zu reduciren. Schüttelt man die Lösung, nachdem sie längere Zeit im Kochen erhalten wurde, mit Aether, und verdampft den ätherischen Auszug, so hinterbleiben farblose Krystalle, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Dieselben sind mit dem von Kawalier durch die Einwirkung von Emulsin auf Arbutin erhaltenen, *Arctuvin* genannten Stoff identisch.

Die Untersuchung dieser Krystalle ergab das interessante Resultat, dafs sie nichts Anderes als *Hydrochinon* sind, in jeder Beziehung übereinstimmend mit dem von Wöhler aus Chinasäure oder Chinon dargestellten Körper. Die Krystalle schmelzen beim Erhitzen und lassen sich schon bei schwachem Erwärmen in dünnen irisirenden Blättchen sublimiren. Sie werden nicht von Bleizuckerlösung gefällt; mit einer warmen, ziemlich gesättigten Lösung von essigsaurem Bleioxyd erhält man glänzende Krystalle der Verbindung $C_{12}H_6O_4$, $2\,C_4H_3PbO_4$. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die concentrirte Lösung der Krystalle bilden sich schwefelhaltige Krystalle, welche an der Luft Schwefelwasserstoff aushauchen und Hydrochinon zurücklassen. Mit Eisenchlorid erhält man eine dunkelbraune Flüssigkeit, aus welcher nach kurzer Zeit dem Murexid gleichende Krystalle (grünes Hydrochinon) sich abscheiden. Mit Braunstein und Schwefelsäure erwärmt entweicht Chinon, welches zum Theil in der Röhre sublimirt. Endlich ergab die Analyse der Krystalle die Zusammensetzung des Hydrochinons $C_{12}H_6O_4$.

	Berechnet		Gefunden		
			Strecker	Kawalier	
C_{12}	72	65,5	65,3	64,3	64,6
H_6	6	5,5	5,5	5,6	5,7
O_4	32	29,0	—	—	—
	110	100,0.			

Die Spaltung des Arbutins in Hydrochinon und Zucker erklärt sich aus der Gleichung :

$$\underset{\text{Arbutin}}{C_{24}H_{16}O_{14}} + 2\,HO = \underset{\text{Hydrochinon}}{C_{12}H_{6}O_{4}} + \underset{\text{Traubenzucker.}}{C_{12}H_{12}O_{12}}$$

Das Arbutin entspricht hiernach dem Salicin, welches sich in ähnlicher Weise in Saligenin und Zucker spalten läfst :

$$\underset{\text{Salicin}}{C_{26}H_{18}O_{14}} + 2\,HO = \underset{\text{Saligenin}}{C_{14}H_{8}O_{4}} + \underset{\text{Traubenzucker.}}{C_{12}H_{12}O_{12}}$$

Arbutin und Salicin sind in ihren Formeln durch C_2H_2 unterschieden, und dieselbe Differenz zeigt sich zwischen Hydrochinon und Saligenin, und da auch in den Eigenschaften der beiden Stoffe eine grofse Aehnlichkeit unverkennbar ist, so wird man die Frage aufwerfen können, ob Arbutin und Salicin, Hydrochinon und Saligenin einander homolog sind, oder mit anderen Worten, ob sie in ähnlichem Verhältnifs zu einander stehen, wie z. B. Essigsäure und Propionsäure.

Nimmt man Hydrochinon und Saligenin zum Ausgangspunkt für eine Reihe von Derivaten, so wären die in folgendem Schema nebeneinander stehenden Verbindungen einander entsprechend :

Hydrochinonreihe		Saligeninreihe	
Arbutin . . .	$C_{24}H_{16}O_{14}$	Salicin	$C_{26}H_{18}O_{14}$
Hydrochinon . .	$C_{12}H_{6}O_{4}$	Saligenin . . .	$C_{14}H_{8}O_{4}$
Chlorhydrochinon	$C_{12}H_{5}ClO_{4}$	Chlorsaligenin .	$C_{14}H_{7}ClO_{4}$
Bichlorhydrochinon	$C_{12}H_{4}Cl_{2}O_{4}$	Bichlorsaligenin .	$C_{14}H_{6}Cl_{2}O_{4}$
Trichlorhydrochinon . . .	$C_{12}H_{3}Cl_{3}O_{4}$	Trichlorsaligenin	$C_{14}H_{5}Cl_{3}O_{4}$
Chinon	$C_{12}H_{4}O_{4}$	Salicylige Säure .	$C_{14}H_{6}O_{4}$
Chlorchinon . .	$C_{12}H_{3}ClO_{4}$	Chlorsalicylige Säure . . .	$C_{14}H_{5}ClO_{4}$.

Dagegen fehlte in der Hydrochinonreihe eine Anzahl von Verbindungen, welche in der Saligeninreihe leicht darzustellen sind, sowie umgekehrt in letzterer einige den Deri-

vaten des Hydrochinons entsprechende Stoffe unbekannt sind; nämlich :

Unbekannt . . .	$C_{12}H_4O_6$	Salicylsäure . .	$C_{14}H_6O_6$
Unbekannt . . .	$C_{12}H_4O_2$	Saliretin . . .	$C_{14}H_6O_2$
Grünes Hydrochinon	$C_{24}H_{10}O_8$	Unbekannt . .	$C_{28}H_{14}O_8$
Bichlorchinonsäure	$C_{12}H_2Cl_2O_8$	Unbekannt . .	$C_{14}H_4Cl_2O_8$.

Trotz der mehrfach sich zeigenden Uebereinstimmung beider Reihen zeigen sich doch wieder so bedeutende Unterschiede in dem Verhalten der an entsprechenden Stellen befindlichen Glieder, dafs eine Homologie derselben nicht wahrscheinlich erscheint. Zwar geht das Hydrochinon durch dieselben Einwirkungen in Chinon über, durch welche das Saligenin in salicylige Säure verwandelt wird, aber der chemische Character letzterer stellt sie sehr entfernt von dem Chinon. Ob die salicylige Säure durch Reductionsmittel wieder in Saligenin verwandelt wird, wie das Chinon in Hydrochinon, ist noch nicht versucht worden; durch Behandlung von salicyliger Säure mit einer Mischung von Alkohol, Salzsäure und Zink habe ich einen in seinen Eigenschaften mit dem Saliretin übereinstimmenden Körper erhalten, und es läfst sich hiernach annehmen, dafs die salicylige Säure durch Wasserstoff in statu nascenti wirklich in Saligenin verwandelt wird, welches jedoch in Folge der Einwirkung von Salzsäure weiter in Saliretin übergeht.

Ich halte es für wahrscheinlich, dafs die Constitution des Hydrochinons, Chinons und der Chinonsäure (wenn es erlaubt ist, die 2 Aeq. Chlor der Chloranilsäure durch Wasserstoff ersetzt anzunehmen) durch folgende Schemata ausgedrückt werden kann :

$$\text{Hydrochinon} \quad \left.\begin{matrix} C_{12}H_4O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \quad \text{oder} \quad \left\{ \left.\begin{matrix} H \\ C_{12}H_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \right.$$

Chinon . . . $C_{12}H_4O_2\}O_2$
Chinonsäure . $\left.\begin{matrix}C_{12}H_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.

Das Radical $C_{12}H_4O_2$ wäre hiernach ein zweiatomiges Alkoholradical, welches durch Verlust von Wasserstoff und Aufnahme von Sauerstoff in das zweiatomige Säureradical $C_{12}H_2O_4$ übergehen könnte. In der Styphninsäure $C_{12}H_3(NO_4)_3O_4$ hätte man vielleicht die Nitroverbindung, welche zu dem Hydrochinon in demselben Verhältnifs stände, wie die Pikrinsäure zu dem Phenylalkohol.

Ich habe mit dem Arbutin noch einige weitere Versuche angestellt, welche jedoch zum Theil noch nicht vollendet sind. Durch Braunstein und Schwefelsäure erhält man leicht Chinon und Ameisensäure; beim Einleiten von Chlorgas färbt sich eine wässerige Arbutinlösung sogleich gelb oder roth und nach einiger Zeit scheiden sich gelbe glänzende Krystallblätter ab, welche gechlortes Chinon sind. Man erhält hierbei ein Gemenge von $C_{12}H_2Cl_2O_4$ und $C_{12}H_3ClO_4$; vielleicht auch höher gechlorte Verbindungen. Gegen Brom verhält sich eine Arbutinlösung ähnlich; ich erhielt theils flüssige, ölartige Bromverbindungen von Chinon, theils auch eine krystallisirte Substanz, welche noch die Atomgruppe der Glucose in gepaarter Verbindung enthält.

Sehr interessant verspricht eine genauere Untersuchung des Verhaltens des Arbutins gegen Salpetersäure zu werden. Ich erhielt eine in goldglänzenden Nadeln krystallisirte Substanz, welche in Alkohol und Wasser, wenig in Aether löslich ist, und sich in Kali mit tief rother Farbe löst. Diese Substanz ist ein Nitrokörper, der beim Kochen mit Säuren sich in Zucker und einen anderen in Aether leicht löslichen, krystallisirten Körper verwandelt, von welchem ich vermuthe, dafs es ein Nitrochinon oder Nitrohydrochinon ist. Letzterer löst sich in Ammoniak mit prächtig purpurvioletter Farbe

und die Lösung hinterläfst beim Verdampfen rothe, im reflectirten Licht metallartig goldgrün glänzende Krystalle. Ich bin gegenwärtig durch Mangel an Substanz gehindert, diese Verwandlungen näher zu untersuchen, werde jedoch, sobald ich wieder Arbutin dargestellt habe, die Untersuchung weiter fortsetzen.

Ueber die Verbindungen des Schwefeläthyls und Schwefelmethyls mit Quecksilberjodid;

nach *A. Loir* *).

Loir hatte früher **) Verbindungen des Schwefeläthyls und Schwefelmethyls mit Chlormetallen beschrieben. Das Schwefeläthyl vereinigt sich direct mit Quecksilberchlorid zur Verbindung C_4H_5S, HgCl; mit Quecksilberjodid läfst es sich hingegen nur indirect verbinden. Zur Einleitung dieser Verbindung erhitzt man eine Mischung von Alkohol, Jodäthyl und der Verbindung C_4H_5S, HgCl in einem zugeschmolzenen Gefäfse während einiger Stunden auf 100°, wo sich Chloräthyl und die Verbindung C_4H_5S, HgJ bilden; der Inhalt des Gefäfses theilt sich in zwei Schichten, deren untere gelbe rasch erstarrt, während die obere bei dem Erkalten einen gelben krystallinischen Körper ausscheidet. Oder man erhitzt ebenso fein gepulvertes Schwefelquecksilber mit einer Mischung von Alkohol und Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohre auf 100°, wo sich bei dem Erkalten ein gelber krystallinischer Körper ausscheidet. Die auf eine dieser beiden Arten

*) Im Ausz. aus Compt. rend. XLVI, 1280.

**) Diese Annalen LXXXVII, 369.

erhaltene gelbe Verbindung läfst sich mittelst siedenden Alkohols, in welchem sie wenig löslich ist, rein darstellen; sie sieht aus wie Schwefel, verändert bei dem Reiben nicht die Farbe, schmilzt bei 110°, erstarrt bei dem Erkalten strahlig-krystallinisch, zersetzt sich über 180° zu Schwefeläthyl und Jodquecksilber. Die Zusammensetzung ist C_4H_5S, HgJ :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	8,25	8,8
Schwefel	6,40	5,9
Wasserstoff	2,50	1,8
Quecksilber	35,75	36,7
Jod	47,90	46,8
	100,80	100,0.

Bei Anwendung der Methylverbindungen an der Stelle der Aethylverbindungen nach einer der beiden angegebenen Verfahrungsweisen erhält man die Verbindung von Schwefelmethyl mit Jodquecksilber. Diese zeigt nach dem Reinigen mittelst siedenden Alkohols auch eine gelbe Farbe, schmilzt bei 87° und zersetzt sich über 165° zu Schwefelmethyl und Jodquecksilber. Sie ist C_2H_3S, HgJ :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	4,1	4,6
Quecksilber	37,3	38,7.

Darstellung der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$;

von Dr. *Hugo Schiff* in Bern.

Die bis jetzt bekannten Glieder der mit der Acrylsäure beginnenden homologen Säurereihe von obigem Paradigma, nämlich :

$C_3H_4O_2$ Acrylsäure	$C_{15}H_{28}O_2$ Moringasäure
$C_5H_8O_2$ Angelicasäure	$C_{16}H_{30}O_2$ Hypogäsäure
$C_6H_{10}O_2$ Pyroterebylsäure	$C_{18}H_{34}O_2$ Oelsäure
$C_7H_{12}O_2$ Damalursäure	$C_{19}H_{36}O_2$ Döglingsäure
$C_{10}H_{18}O_2$ Campholsäure	$C_{22}H_{42}O_2$ Erucasäure
$C_{13}H_{24}O_2$ Damolsäure	

lassen sich, insoweit sie als wirklich homolog erkannt sind, durch Schmelzen mit Kali unter Aufnahme von $2\,H_2O$ und unter Wasserstoffentwicklung nach der Gleichung :

$$C_nH_{2n-2}O_2 + 2\,H_2O = C_2H_4O_2 + C_{n-2}H_{2(n-2)}O_2 + H_2$$

in Essigsäure und eine Säure aus der Reihe der fetten Säuren zerlegen. Ueber die Art und Weise, wie man die Constitution dieser Säuren auffassen könnte, ist bis jetzt nichts mitgetheilt worden.

Mit Bezugnahme auf die ihnen gemeinsame Zersetzbarkeit in zwei andere Säuren, könnte man sie als aus den Radicalen dieser beiden Säuren zusammengesetzt betrachten, so die in Essigsäure und Propionsäure zerfallende Angelicasäure als $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_3H_5O\end{matrix}\right\}$ = Acetylpropionyl. Diese Betrachtungsweise läfst indessen unerklärt, aus welchem Grunde die Glieder dieser Reihe noch den Character ausgesprochener Säuren besitzen. Eher möchte vielleicht die folgende Betrachtungsweise genügen. Wir pflegen die Aldehyde im Zustande der Gleichgewichtslage ihrer Molecule als Wasserstoffverbindungen von ternären Säureradicalen zu betrachten. Nun kann es aber, sobald die Molecule der Aldehyde in chemische Thätigkeit eintreten, bei manchen Reactionen zweckmäfsiger erscheinen, dieselben als Oxydhydrate von Kohlenwasserstoffen zu betrachten, so den gewöhnlichen Aldehyd als $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O$. — Das einbasische Radical eines solchen Alkohols können wir nun in den Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ annehmen und zwar als ein Aequivalent Wasserstoff im Radical der-

jenigen Säure substituirend, welche neben Essigsäure bei der Zersetzung mittelst Kali erhalten wird; so würde man z. B. die Angelicasäure als $\left.\begin{matrix}C_3H_4(C_2H_3)O\\H\end{matrix}\right\}O$ Vinylpropionsäure, die Campholsäure als $\left.\begin{matrix}C_8H_{14}(C_2H_3)O\\H\end{matrix}\right\}O$ Vinylcaprylsäure und analog die anderen Säuren betrachten können.

Diese Formeln erklären das Zerfallen in die zwei entsprechenden Säuren, und verdeutlichen, dafs die entstehende Verbindung noch ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffäquivalent besitzt.

Ganz ähnlich wie die Säuren dieser Reihe, verhält sich nun eine Säure aus der Gruppe der aromatischen Säuren, nämlich die Zimmtsäure. Sie ist in Essigsäure und Benzoësäure zerlegbar und kann wie die Verbindungen der Acrylsäure als $\left.\begin{matrix}C_7H_4(C_2H_3)O\\H\end{matrix}\right\}O$ = Vinylbenzoësäure betrachtet werden. Es ist Bertagnini (diese Annalen C, 125) gelungen, durch Einwirkung von Benzoylhydrür auf Chloracetyl die Zimmtsäure künstlich darzustellen, und es wäre nun zu versuchen, ob in Ansehung der Analogie zwischen der Zimmtsäure und der Reihe der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ die letzteren auf entsprechende Weise dargestellt werden können. Es wäre dann zu erwarten, dafs sich auf diese Weise auch die fehlenden Glieder und vielleicht noch andere Verbindungen, welche sich auf obige Betrachtungsweise zurückführen lassen, erhalten liefsen.. Da ich hier die geeigneten Mittel zu derartigen Arbeiten nicht besitze, so glaubte ich wenigstens durch diese Notiz andere Chemiker zur Vornahme der betreffenden Versuche veranlassen zu sollen. Es wäre noch zu bemerken, dafs die Ammoniumderivate der Aldehyde sich zu diesen Versuchen nicht eignen dürften, da hierbei, wie Limpricht (diese Annalen XCIX, 119) gezeigt hat, amidartige Körper erhalten werden.

Ueber die Nelkensäure;

von *C. G. Williams* *).

Die Zusammensetzung des sauren Bestandtheils des Nelkenöls hat verschiedene Chemiker beschäftigt. Derselbe wurde untersucht durch Dumas **), Ettling ***), Böckmann †), Stenhouse ††) und Calvi †††). Im Folgenden sind die Resultate ihrer Analysen zusammengestellt *):

	Dumas			Ettling	Böckmann
Kohlenstoff	68,95	68,96	69,11	71,63	71,7
Wasserstoff	7,88	7,23	7,10	7,44	7,4
Sauerstoff	23,17	23,81	23,79	20,93	20,9

	Stenhouse		Calvi				
Kohlenstoff	72,24	72,02	72,7	72,4	72,7	72,7	72,6
Wasserstoff	7,21	7,41	7,0	7,0	7,0	7,3	7,3
Sauerstoff	20,55	20,57	20,3	20,6	20,3	20,0	20,1.

Dumas leitete die Formel $C_{40}H_{24}O_{10}$ ab, Ettling die Formel $C_{48}H_{30}O_{10}$, welche auch Stenhouse annahm. Weder die Dampfdichte, wie sie Dumas bestimmte, noch die Zusammensetzung des Barytsalzes, wie sie Ettling fand, stimmen mit einer dieser beiden Formeln überein, welche offenbar für ein flüchtiges Oel unzulässig sind. Gerhardt hat bereits vor längerer Zeit $C_{20}H_{12}O_4$ als die wahrscheinlichere

*) Chem. Gaz. 1858, 170.

**) Diese Ann. IX, 65; XXVII, 151.

***) Daselbst IX, 68.

†) Daselbst XXVII, 155.

††) Daselbst XLV, 103.

†††) Daselbst XCIX, 242.

*) Vgl. auch Brüning's Untersuchung in diesen Ann. CIV, 202. D. R.

Formel vermuthet, welche auch mit Ettling's Bestimmung des Barytgehaltes in dem nelkensauren Salze in Einklang steht. Calvi's Analysen können, wenn auch die dabei erhaltenen Zahlen den von dieser Formel geforderten näher kommen, doch nicht als die Frage entscheidend betrachtet werden, da der Kohlenstoff- und der Wasserstoffgehalt zu niedrig erhalten wurden. Den oben aufgeführten Formeln entsprechen folgende Procentgehalte :

	$C_{40}H_{24}O_{10}$	$C_{48}H_{30}O_{10}$	$C_{20}H_{12}O_4$
Kohlenstoff	69,77	72,36	73,17
Wasserstoff	6,98	7,54	7,32
Sauerstoff	23,25	20,10	19,51.

Dumas fand die Dampfdichte = 6,4; dieselbe berechnet sich nach der Formel $C_{48}H_{30}O_{10}$ zu 13,77, nach der Formel $C_{40}H_{24}O_{10}$ zu 11,9 für eine Condensation auf 4 Volume, nach Gerhardt's Formel zu 5,67. — Ettling fand in dem nelkensauren Baryt 32,8 pC. Baryt; folgende Zahlen für den Gehalt an Basis berechnen sich nach den verschiedenen Formeln :

$C_{48}H_{28}O_8,2\ BaO$	$C_{40}H_{22}O_8,\ 2\ BaO$	$C_{20}H_{11}O_3,BaO$
28,70	31,94	33,04.

Ich habe seit längerer Zeit beabsichtigt, Versuche in der Richtung anzustellen, gewisse Derivate der Nelkensäure zu erhalten; aber vor der Anstellung dieser Versuche wollte ich mich vergewissern, welche Formel für diese Säure als die wahre anzunehmen sei. Die in dieser Beziehung erhaltenen Resultate hatte ich, wegen Beschäftigung mit anderen Untersuchungen, bei Seite gelegt; die Veröffentlichung eines Aufsatzes von Cahours *), welcher die Einwirkung der Chlorverbindungen gewisser sauerstoffhaltiger Radicale auf Nelkensäure untersuchte, veranlafst mich, jene Resultate wie sie mir vorliegen zu veröffentlichen.

*) Diese Annalen CV, 263.

Gutes Nelkenöl wurde mit mäfsig starker Kalilösung behandelt, in welcher es sich gröfstentheils, bis auf etwa ein Zehntheil, löste. Die alkalische Lösung wurde mittelst eines Stechhebers getrennt, zur Beseitigung der letzten Spuren des Kohlenwasserstoffs während kurzer Zeit gekocht und nach dem Erkalten mit überschüssiger Säure versetzt, wo die Nelkensäure sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ausschied. Sie ergab, nach sorgfältigem Trocknen über Chlorcalcium, den Siedepunkt 251° C.; während einige Unzen überdestillirt wurden, änderte sich der Stand des Thermometers nur um 2°. Ettling fand den Siedepunkt 243°; Stenhouse's Säure siedete bei 242°. In Dumas' Abhandlung findet sich als Siedepunkt 154°, aber diefs ist wohl ein Druckfehler und sollte 254° heifsen. Die frisch destillirte Säure ist vollkommen farblos, wird aber, selbst in vollständig gefüllten und dicht verschlossenen Gefäfsen, bald braun. Das spec. Gewicht ergab sich bei 14° = 1,0684. Es war vorher zu 1,079 bestimmt worden. Stenhouse's Säure hatte das spec. Gewicht 1,076. Bei der Verbrennung der Säure mit Kupferoxyd und einem Strome von Sauerstoffgas erhielt ich folgende Resultate :

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	73,1	73,1	C_{20}	73,17
Wasserstoff	7,7	7,6	H_{12}	7,32
Sauerstoff	19,2	19,3	O_4	19,51.

Bei der Ausführung der Verbrennungen zeigte sich ein beträchtlicher Absatz von Kohle gegenüber dem Glaskügelchen, so dafs ein sehr grofses Volum Sauerstoffgas übergeleitet werden mufste, um diese Kohle vollständig zu verbrennen. Die zu niedrigen Kohlenstoffbestimmungen anderer Forscher rühren wahrscheinlich davon her, dafs kein Sauerstoff oder nur eine ungenügende Menge desselben durch die Verbrennungsröhre geleitet wurde.

Wird Nelkensäure während kurzer Zeit im Sieden erhalten, so färbt sie sich braun und hinterläfst sie bei der Destillation einen dunklen Rückstand. Es wird hiernach wahrscheinlich, dafs die sehr hohe Zahl, welche Dumas für die Dampfdichte erhielt, auf einer Zersetzung der Flüssigkeit in dem Ballon beruhte. Da es mir sehr wünschenswerth erschien, die oben angegebenen Resultate durch Ermittlung der Dampfdichte zu controliren, so führte ich diese Bestimmung möglichst sorgfältig unter Anwendung eines vorher mit Wasserstoffgas gefüllten Ballons aus. Die hierbei für die Dampfdichte gefundene Zahl war 5,858; die für die Formel $C_{20}H_{12}O_4$ und eine Condensation auf 4 Volume sich berechnende ist 5,666. Die Uebereinstimmung beider Zahlen ist genügend, die Richtigkeit dieser Formel darzuthun.

Kocht man Nelkensäure mit Barytwasser, so bildet sich ein Salz, dessen Beständigkeit einen grofsen Gegensatz bildet zu der Leichtzersetzbarkeit der Verbindung mit Ammoniak. Das Barytsalz krystallisirt aus der wässerigen und aus der alkoholischen Lösung in kleinen perlmutterartigen Blättchen, die sehr glänzend nnd weifs sind. Läfst man das Salz während einiger Zeit im Wasserbad, so färbt es sich etwas. Zum Rothglühen erhitzt, hinterläfst es eine schwarze Masse, die nur schwierig weifs zu brennen ist. Das Salz wurde deshalb mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und der Baryt als schwefelsaures Salz bestimmt. Bei 100° getrocknet ergab der nelkensaure Baryt 33,4 pC. Baryt; Ettling hatte 32,8 gefunden; der Formel $C_{20}H_{11}BaO_4$ entsprechen 33,04 pC. Baryt.

Nach diesen Resultaten erscheint es als sicher, dafs die von Gerhardt für die Nelkensäure vorgeschlagene Formel die richtige ist. Nelkensäure und Cuminsäure sind somit isomer.

Bekanntlich ist in dem Nelkenöl neben der Nelkensäure ein Kohlenwasserstoff enthalten, welcher mit Terpentinöl isomer sein soll *). Siedepunkt und spec. Gewicht wurden indessen für jenen Körper von den Eigenschaften des Terpentinöls sehr verschieden angegeben. Ettling gab den Siedepunkt zu 143° an. Ich fand denselben für ein mit grofser Sorgfalt dargestelltes Präparat = 251° C., das spec. Gewicht bei 14° = 0,9016. Ettling fand das spec. Gewicht bei 18° = 0,918. Der Kohlenwasserstoff, welchen ich aus dem Nelkenöl darstellte, hat Nichts von der Schärfe des Terpentinöls und ist bei weitem weniger dünnflüssig. Schon dafs er verhältnifsmäfsig unlöslich in Alkohol ist, genügt zur Unterscheidung. In gewissen Beziehungen zeigt er grofse Aehnlichkeit mit Copaiva- und Cubebenöl. Copaivaöl hat das spec. Gewicht 0,91 (0,878 nach Gerhardt), siedet bei 245° und bedarf 25 bis 30 Theile Alkohol von 0,85 spec. Gew. zur Lösung. Cubebenöl hat das spec. Gewicht 0,929 und siedet zwischen 250 und 260°.

Der Kohlenwasserstoff aus dem Nelkenöl ergab die Zusammensetzung :

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	87,7	C_{20}	88,23
Wasserstoff	11,9	H_{16}	11,77.

Gegen die meisten chemischen Agentien verhält er sich wie das mit ihm isomere Terpentinöl.

---

*) Vgl. auch hierüber Brüning's Untersuchung in diesen Annalen CIV, 204. D. R.

Ueber einige Substitutionsproducte mit ternären Säureradicalen;

von Dr. C. *Nachbaur*.

Ich habe mich vor einiger Zeit mit Versuchen beschäftigt, in die Gallussäure statt des Wasserstoffs organische Säureradicale einzuführen, und gefunden, dafs dieses leicht durch Behandlung derselben mit den Chloriden des Acetyls, Butyryls und Benzoyls gelingt *).

Dieses Resultat bestimmte mich, die Reaction auf einige andere, der Gallussäure im Verhalten ähnliche Körper auszudehnen, und ich gebe im Folgenden die Beschreibung dieser Versuche.

Das Verfahren war ganz das damals befolgte, die Substanz mit der Chlorverbindung zusammen zu bringen, in einem Kolben, der mit einem Kühlapparat so verbunden war, dafs die verdichteten Antheile zurückfliefsen konnten. Die Einwirkung wurde dann im Wasserbade vollendet, der Ueberschufs der Chloride abdestillirt, das Product ausgewaschen und umkrystallisirt.

Dr. Schüler hat inzwischen gefunden **), dafs, wenn man auf salicylige Säure ganz reines Chloracetyl einwirken läfst, der Verlauf der Reaction sehr verschieden von dem ist, welchen man beobachtet, wenn das Chloracetyl eine Spur Phosphorchlorür enthält. Im ersteren Falle war kein Substitutionsproduct erzeugbar, während im letzteren jenes krystallisirte Product erhalten wurde, welches auch von Cahours ***)

---

*) Academische Sitzungsberichte, Aprilheft 1857. Wien.

**) Journ. für pract. Chemie LXXII, 258.

***) Diese Annalen CIV, 109.

beschrieben, wenn gleich mit anderem Resultat analysirt wurde.

Ich kann diese Beobachtung Dr. Schüler's vollständig bestätigen, und mufs zu den früher mitgetheilten Versuchen über die Gallussäure sowohl, wie zu den eben zu beschreibenden ausdrücklich bemerken, dafs Chloride angewendet worden waren, welche, nach der Methode von Béchamp*) bereitet, noch Spuren von Phosphorchlorür enthielten. Ich habe gleich nach dem Erscheinen der Schüler'schen Arbeit die Versuche mit Gallussäure und Acetylchlorid wiederholt und gefunden, dafs, wenn das Chlorid absolut rein ist, die Gallussäure zwar allmälig gelöst, aus dieser Lösung aber gröfstentheils unverändert wieder erhalten wird, während die Bildung der von mir beschriebenen Producte leicht erfolgt, wenn das Chlorid etwas Phosphorchlorür enthält. Die Analysen der nochmals so dargestellten Substitute stimmten mit den mitgetheilten ganz überein. Eine Analogie der bei der salicyligen Säure nach Dr. Schüler eintretenden Zersetzung, die er durch die Gleichung :

$$2\left(\begin{matrix}C_{14}H_5O_4\\H\end{matrix}\right)+\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\}+PCl_3=PCl_3O_2+2HCl+2HO+C_{36}H_{14}O_8$$

ausdrückt, war den einfachen Formeln nach, die sich aus meinen Analysen ableiten lassen, nicht nöthig anzunehmen.

Pyrogallussäure $C_{12}H_6O_6$. — Pyrogallussäure wird von Acetylchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen. In kurzem erzielt man eine vollständige Lösung, die nach dem Verdunsten des überschüssigen Chlorids krystallinisch erstarrt.

Das Product, in Wasser fast ganz unlöslich, wurde mit warmem Wasser ausgewaschen und in siedendem Alkohol gelöst.

---

*) Chem. Centralblatt 1856, S. 236.

Beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser schieden sich kleine Kryställchen der neuen Verbindung aus.

Die alkoholische Lösung reagirt neutral und Eisenvitriol- und Eisenchloridlösung geben keine Reaction mehr.

Gegen Ammoniak und Alkalien verhält sich der Körper noch wie gewöhnliche Pyrogallussäure, doch ist die Färbung und Zersetzung nicht so rasch. Silbersolution bringt keinen Niederschlag hervor, wird auch beim Kochen nur langsam reducirt, aber augenblicklich nach Ammoniakzusatz.

Der Körper schmilzt leicht und erstarrt krystallinisch. In einer Glasröhre ist er sublimirbar, sonst ohne Rückstand zu verflüchtigen.

Von der Formel des Körpers läfst sich nur sagen, dafs sie zufolge der Reaction Acetyl statt des Wasserstoffs enthalten wird, allein die Analyse kann nicht entscheiden, wie viele Aequivalente Wasserstoff ersetzt sind, da die Substitutionsproducte der Pyrogallussäure mit Acetyl unter einander metamer sind.

0,1885 Grm. Substanz gaben 0,398 Grm. Kohlensäure und 0,0854 Grm. Wasser (bei 100°).

	Rechnung	Versuch
C	57,12	57,57
H	4,74	5,03
O	38,14	37,40.

Es war ohne Erfolg versucht worden, den Körper in Verbindungen überzuführen, aus denen sich das Aequivalent desselben hätte bestimmen lassen.

Benzoylchlorid wirkt weniger heftig auf Pyrogallussäure ein, als Acetylchlorid. Das Product erschien als bräunliche harzige klebende Masse, die selbst nach langem Stehen sich nicht veränderte. Sie ist in Wasser nicht löslich, sehr leicht aber in Alkohol und Aether, und konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Da es nicht möglich war, sich bei der harzigen Beschaffenheit des Körpers von seiner Reinheit zu überzeugen, kann die Analyse auch nicht viel Werth haben.

Es gaben übrigens 0,2135 Grm. Substanz 0,5546 Grm. Kohlensäure und 0,0856 Grm. Wasser. Dadurch würde annähernd die Formel $C_{12}(H_4, 2\,C_{14}H_5O_2)O_6$ ausgedrückt werden.

	Rechnung	Versuch
C	71,85	70,84
H	4,19	4,45
O	23,96	—

Brenzcatechin $C_{12}H_6O_4$. — Brenzcatechin *) mit Acetylchlorid so behandelt wie Pyrogallussäure, liefert eine leicht aus Alkohol in schönen Nadeln krystallisirende, in Wasser unlösliche Substanz, die leicht schmilzt und krystallinisch erstarrt.

Sie hat einen schwach aromatischen Geruch.

Es hätte sich vermuthen lassen, dafs durch die Reaction ein der Anissäure isomeres Product entstehen würde,

$$C_{12}H_6O_4 - H + C_4H_3O_2 = C_{16}H_8O_6,$$

allein die Analyse zeigt, dafs 2 Aequivalent Acetyl an die Stelle von H_2 getreten sind.

I. 0,233 Grm. Substanz gaben 0,5295 Grm. Kohlensäure und 0,114 Grm. Wasser.

II. 0,1885 Grm. Substanz gaben 0,426 Grm. Kohlensäure und 0,091 Grm. Wasser.

	$C_{12}\left(\begin{matrix}2\,C_4H_3O_2\\H_4\end{matrix}\right)O_4$	I.	II.
C	61,85	61,98	61,68
H	5,15	5,43	5,36
O	33,00	—	—

*) Das Material, bei der trockenen Destillation des Holzes gewonnen, war von Herrn Prof. Pettenkofer gütigst überlassen.

Das substituirte Brenzcatechin zeigt keine Färbung mit Eisensalzen.

Benzoylbrenzcatechin. — Die Reaction zwischen Benzoylchlorid und Brenzcatechin verläuft wie bei der Pyrogallussäure. Das Product ist zäh und klebrig, in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Alkalien.

Nach einigen Tagen erst wird es von einer Stelle aus fest und bildet dann einen weifsen, undeutlich krystallinischen Kuchen, der in Alkohol gelöst sehr schöne, meistens trichterförmig vertiefte rhombische Krystalle liefert.

Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid grün gefärbt. Im Wasserbade wird die Substanz allmälig unter Ausscheidung von Benzoësäure zersetzt.

I. 0,203 Grm. Substanz gaben 0,560 Grm. Kohlensäure und 0,082 Grm. Wasser.

II. 0,206 Grm. Substanz gaben 0,572 Grm. Kohlensäure und 0,088 Grm. Wasser.

	$C_{12}\left(\begin{matrix}2(C_{14}H_5O_2)\\H_4\end{matrix}\right)O_4$	I.	II.
C	75,47	75,23	75,72
H	4,40	4,48	4,74
O	30,13	—	— *)

*) Das Brenzcatechin steht, nebenbei erwähnt, zum Orcin und Betaorcin im Verhältnifs der Homologie. Man hätte folgende Beziehungen :

$C_{14}H_6O_8$ Moringerbsäure	zerfällt in C_2O_4 und	$C_{12}H_6O_4$ Brenzcatechin.
$C_{16}H_8O_8$ Lecanorsäure	„ „ C_2O_4 „	$C_{14}H_8O_4$ Orcin.
$C_{18}H_{10}O_8$ Everninsäure	„ „ ? „	$C_{16}H_{10}O_4$ Betaorcin.

Hierin besteht, scheint es, auch eine Analogie mit den Verhältnissen der Oxybenzoësäure, deren Constitution vor Kurzem durch H. Schiff festgestellt worden ist.

Man könnte die drei Säuren ganz im Einklang mit ihrem Ver-

Aesculetin $C_{18}H_6O_8$. — Erwärmt man Aesculetin*) mit Acetylchlorid im Wasserbade, so kocht die Flüssigkeit unter heftigem Stofsen; sehr allmälig löst sich unter Salzsäureentwicklung das Aesculetin auf, und nach dem Entfernen des Ueberschusses des Chlorids erstarrt der Rückstand krystallinisch. Er wurde zerrieben und mit Wasser ausgekocht. Sehr schnell scheidet sich aus der erkaltenden Flüssigkeit die Substanz in blendendweifsen kleinen Nadeln aus, die nach dem Trocknen das Aussehen des schwefelsauren Chinin's haben. Sie lösen sich in Aether und Alkohol. Die characteristische grüne Reaction mit Eisenchlorid zeigt der Körper nicht mehr.

I. 0,2114 Grm. Substanz gaben 0,4582 Grm. Kohlensäure und 0,079 Grm. Wasser.

II. 0,2195 Grm. Substanz gaben 0,4765 Grm. Kohlensäure und 0,085 Grm. Wasser.

III. 0,2335 Grm. Substanz gaben 0,504 Grm. Kohlensäure und 0,0855 Grm. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen einem Substitutionsproduct mit 3 Aeq. Acetyl.

	$C_{18}\left(\begin{matrix}(C_4H_3O_2)_3\\ H_3\end{matrix}\right)O_8$	I.	II.	III.
C	59,21	59,11	59,20	58,86
H	3,95	4,15	4,30	4,07
O	36,84	—	—	—

halten als saure kohlensaure Aether betrachten, und wenn die Oxybenzoësäure $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\ C_{12}H_5,\ H\end{matrix}\right\}O_4$ ist, schreiben :

$$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\ C_{12}H_5O_2,\ H\end{matrix}\right\}O_4 \qquad \left.\begin{matrix}C_2O_2\\ C_{14}H_7O_2,\ H\end{matrix}\right\}O_4 \qquad \left.\begin{matrix}C_2O_2\\ C_{16}H_9O_2,\ H\end{matrix}\right\}O_4$$

Moringerbsäure Lecanorsäure Everninsäure.

Hlasiwetz.

*) Das verwendete Aesculetin war von Herrn Prof. Rochleder dargestellt.

Notiz über die Campholsäure;

von *Ludwig Barth.*

Die Campholsäure Delalande's könnte man vermöge ihrer empirischen Formel $C_{20}H_{18}O_4$ für ein Glied der homologen Reihe halten, in welche die Angelicasäure, Crotonsäure, Oelsäure u. s. w. gehören *). Die Säuren dieser Reihe sind dadurch characterisirt, dafs sie beim Schmelzen mit Kalihydrat in Essigsäure und eine mit dieser homologe andere Säure zerfallen, und die Campholsäure müfste, wenn sie der Reihe angehört, neben Essigsäure Caprylsäure liefern. Diese Reaction aber konnte ich mit ihr nicht erhalten. Etwa 8 Grm. der Säure wurden mit überschüssigem Kalihydrat im Silbertiegel einige Zeit im Schmelzen erhalten, und als herausgenommene Proben noch keine Einwirkung gezeigt hatten, weiter erhitzt.

Es trennte sich dann aus der früher ganz homogenen Schmelze eine schaumige zähe Masse der Campholsäure-Kaliverbindung, und das überschüssige Kali schmolz nicht mehr damit zusammen.

Erhöhte man die Temperatur, so fing die Masse unter Ausstofsung eines aromatischen Rauchs an, sich tiefer zu zersetzen, aber es wurde nicht die kleinste Menge Essigsäure oder Caprylsäure gebildet.

Die Campholsäure, welche isomer ist mit dem Terpentinöloxyd Sobrero's, kann demnach nicht leicht der Reihe der Acrylsäure zugezählt werden, und über ihre Beziehungen müssen weitere Versuche entscheiden, die ich, wenn ich erst

---

*) Vgl. Gerhardt's Lehrbuch, Bd. III, S. 777, deutsche Ausgabe.

einen bequemeren und sichereren Weg zu ihrer Darstellung aufgefunden haben werde, anzustellen beabsichtige. Das Verfahren Delalande's, in verschlossenen Glasröhren über erhitzten Kalikalk Camphordämpfe hin und her zu treiben, ist so riscant und zufällig, dafs es eine Methode gar nicht genannt werden kann.

Ueber die Zersetzung der Harnsäure durch Wasser

sind ziemlich gleichzeitig von Herrn Prof. Wöhler und mir Beschreibungen gegeben worden *), welche, was den Verlauf der Reaction und die Eigenschaften des dabei gebildeten bräunlichgelben amorphen Körpers angeht, gleichlautend sind, in der Auffassung desselben aber von einander abweichen.

Herr Prof. Wöhler erklärt den Körper für harnsaures Ammoniak, dem eine gelbe färbende Substanz hartnäckig anhängt.

Die wenigen Angaben, welche über die Mykomelinsäure vorliegen, pafsten aber gleichfalls so sehr auf denselben, dafs, da die Analysen auch die für diese Säure verlangten Zahlen gaben, ich ihn für dieselbe hielt.

Durch die Ansicht von Herrn Prof. Wöhler, die ich jetzt theile, wird man darauf aufmerksam, dafs die Mykomelinsäure und das harnsaure Ammoniak sich auch in den Gehalten ihrer Bestandtheile merkwürdig gleichen.

---

*) Diese Annalen CIII, 117 u. 200.

	Mykomelinsäure $C_8H_5N_4O_5$	Harnsaures Ammoniak $C_{10}H_7N_5O_6$
C	32,22	32,43
H	3,36	3,78
N	37,58	37,84
O	26,84	25,95.

Hlasiwetz.

Ueber eine durch Oxydation der Aepfelsäure erhaltene Säure;

von *Dessaignes* *).

Ich habe früher eine von mir als Tartronsäure bezeichnete Säure kennen gelehrt, welche durch Oxydation der Weinsäure, entsprechend der Gleichung :

$$C_8H_6O_{12} = C_6H_4O_{10} + C_2H_2O_2$$

erhalten wird. Aus der Aepfelsäure müfste durch eine entsprechende Oxydation, gemäfs der Gleichung :

$$C_8H_6O_{10} = C_6H_4O_8 + C_2H_2O_2$$

eine Säure $C_6H_4O_8$ erhalten werden. Diese Säure, die mit Barral's Nicotinsäure identisch oder isomer wäre, würde das in der Oxalsäurereihe zwischen der Oxalsäure und der Bernsteinsäure fehlende Glied sein; sie würde aufserdem zu der Tartronsäure hinsichtlich der Zusammensetzung in derselben Beziehung stehen, wie die Bernsteinsäure zu der Aepfelsäure. Ich schlage vor, diese Säure vorläufig als *Malonsäure* zu bezeichnen, bis ihre Identität mit der Nicotinsäure dargethan ist.

*) Compt. rend. XLVII, 76.

Diese Säure bildet sich bei der oxydirenden Wirkung des sauren chromsauren Kali's auf freie Aepfelsäure, aber nur als ein secundäres Product und in einer im Verhältnifs zur angewendeten Aepfelsäure kleinen Menge. Ich bringe in eine, nur wenig concentrirte Lösung von Aepfelsäure ein Stück saures chromsaures Kali, welches ich, wenn seine Wirkung erschöpft ist, durch ein anderes ersetze; ich vermeide aufserdem eine Temperaturerhöhung der Mischung, indem ich die sie enthaltende Schale in kaltes Wasser setze. Die Flüssigkeit entwickelt Kohlensäure, stöfst den Geruch nach Ameisensäure aus, und färbt sich grün, dann blau, zuletzt braun. Diese letztere Färbung tritt ein, wenn man ein dem der Aepfelsäure (diese trocken gedacht) beinahe gleiches Gewicht saures chromsaures Kali angewendet hat. Ich setze Wasser hinzu, erwärme mäfsig, und fälle fast alles Chromoxyd durch einen grofsen Ueberschufs von Kalkmilch. Ich gewinne aus der gefällten Masse, durch Auspressen und Filtriren, eine grünliche Flüssigkeit, welche durch essigsaures Blei gefällt wird. Der Niederschlag enthält eine erhebliche Menge chromsaures Blei, das ich mittelst Salpetersäure beseitige, welche, wenn sie nicht im Ueberschufs zugesetzt wird, nur das Salz der organischen Säure auflöst. Die Flüssigkeit wird filtrirt und zu drei Viertheilen mit Ammoniak gesättigt. Das Bleisalz bildet sich wieder in Form weifser Flocken, die im Verlauf einiger Stunden viel dichter werden. Dieses Salz wird nach dem Auswaschen mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt; die Flüssigkeit giebt, filtrirt und bei sehr gelinder Wärme concentrirt, krystallinische Blättchen neben einem grünlichen oder bläulichen, nur schwierig und undeutlich krystallisirenden Syrup. Letzterer besteht aus Aepfelsäure, welche etwas Chromoxyd zurückhält, und auch bei den am besten geleiteten Operationen beträgt sein Gewicht mindestens eben so viel als das der Krystalle. Diese

letzteren werden auf Papier abtropfen gelassen und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Zweifach-äpfelsaurer Kalk wird durch saures chromsaures Kali langsam oxydirt; doch konnte ich hierbei nicht die Bildung von Malonsäure constatiren; es bildet sich hingegen unter diesen Umständen eine grofse Menge oxalsaurer Kalk. Bleihyperoxyd wirkt auf freie Aepfelsäure auch in der Kälte ein, aber ich habe die neue Säure unter den hier entstehenden Einwirkungsproducten nicht gefunden.

Die Malonsäure bildet grofse rhomboëdrische Krystalle von blätteriger Structur. Sie ist leichtlöslich in Wasser und in Alkohol, sie schmeckt stark sauer. Bei dem Erwärmen auf 100° verliert sie etwa 0,5 pC. mechanisch eingeschlossenes Wasser und wird sie trübe; bei 140° schmilzt sie, bei 150° schäumt sie auf und entwickelt sie Kohlensäure. Bei der trockenen Destillation läfst sie keinen Rückstand; das Destillat ist eine Mischung von Essigsäure und unveränderter Malonsäure, welche beiden Säuren sich durch eine zweite Destillation leicht trennen lassen. Ich habe die Essigsäure an ihren physikalischen Eigenschaften und durch Untersuchung ihres Bleisalzes erkannt. Ihre Bildung erklärt sich nach der Gleichung :

$$C_6H_4O_8 = C_4H_4O_4 + C_2O_4.$$

Bei der trockenen Destillation des zweifach-malonsauren Ammoniaks habe ich essigsaures Ammoniak, Kohlensäure und zweifach-kohlensaures Ammoniak erhalten.

Bei dem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt sich die neue Säure unter Färbung. Die verdünnte Lösung der Säure giebt mit essigsaurem Blei einen pulverigen Niederschlag, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen bei dem Erwärmen sich schwärzenden Niederschlag; sie reducirt auch das Chlorgold bei dem Erhitzen. Die concentrirte Lösung der Säure giebt mit essigsaurem Kali keine Fällung,

sie fällt aber die essigsauren Salze von Kalk und Baryt und salpetersaures Silber; die Niederschläge lösen sich bei Zusatz von mehr Wasser. Das Silbersalz schwärzt sich nicht bei dem Kochen. Das neutrale malonsaure Ammoniak fällt die Kalk-, Baryt-, Silber- und Quecksilbersalze; es entfärbt das Eisenchlorid fast vollständig und verhindert nicht die Fällung des Eisenoxyds bei Zusatz von Ammoniak zu der Mischung der beiden Salze. Die neutralen Salze mit Kali und Ammoniak sind zerfliefslich, aber in trockener Luft krystallisirbar; die sauren Salze dieser Basen krystallisiren leicht in grofsen gut ausgebildeten Krystallen. Das neutrale Silbersalz bildet ein krystallinisches Pulver, das Barytsalz seideartige Büschel, das Kalksalz kleine durchsichtige Nadeln.

Die Analyse gab für die Malonsäure die Zusammensetzung :

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	34,30	34,51	C_6	34,61
Wasserstoff	3,89	3,93	H_4	3,85
Sauerstoff	—	—	O_8	61,54
				100,00.

Ich habe in dem mit saurem malonsaurem Ammoniak und salpetersaurem Silber dargestellten Silbersalz 67,65 und 67,97 pC. Silber gefunden; nach der Formel $C_6H_2Ag_2O_8$ berechnen sich 67,92 pC.

Die Analogieen zwischen der Malonsäure und der Oxalsäure treten in bestimmter Weise hervor : eben so wie die letztere sich zu Kohlensäure und Ameisensäure zersetzt, spaltet sich die erstere zu Kohlensäure und Aepfelsäure. Die Malonsäure zeigt aber, verglichen mit der Bernsteinsäure, welche auf sie in der Reihe folgt, nicht den allmäligen Uebergang in dem chemischen Verhalten, welcher sonst bei wirklich homologen Substanzen stattfindet.

Ueber das Vorkommen von Essigsäure unter den Destillationsproducten des amerikanischen Fichtenharzes;

von Dr. *Chr. Grimm.*

In der Wagnerfettfabrik von Kaltwasser und Müller in Biebrich hatte ich Gelegenheit zu beobachten, dafs das s. g. Terpentinwasser, welches in der Regel keine weitere Verwendung mehr findet, beim Ausgiefsen auf den kalkhaltigen Boden ein sehr lebhaftes Aufbrausen verursachte.

Dieses s. g. Terpentinwasser geht während der ersten Periode der trockenen Destillation des Fichtenharzes gleichzeitig mit dem Terpentinöl in die Vorlage über. Das erhaltene Destillat bildet zwei Flüssigkeitsschichten, von welchen die obere Terpentinöl, die untere das Terpentinwasser ist. Beide lassen sich nach einiger Zeit durch Abgiefsen oder Abzapfen leicht von einander trennen. Das Terpentinwasser ist ein braunrothes bis hellgelbes, manchmal fast farbloses Liquidum, welches Lackmus röthet, sauer schmeckt und riecht und zwischen 110° und 120° C. siedet. Ueber die Menge desselben konnte ich noch keine sichere Angabe erhalten; sie mag etwa 1 bis $1^1/_2$ pC. des angewendeten Harzes betragen. — Durch Auflösen von Bleiglätte in dieser Säure und Eindampfen zur Krystallisation erhielt ich einen gelben Krystallkuchen, welcher in allen seinen Eigenschaften mit dem rohen Bleizucker übereinstimmte, wodurch meine anfängliche Vermuthung, dafs das s. g. Terpentinwasser eine verdünnte Essigsäure sei, bestätigt wurde. Durch Neutralisiren dieser Harzessigsäure mit kohlensaurem Natron, Verdampfen, Schmelzen des Rückstandes und Wiederauflösen in siedendem Wasser erhielt ich beim Erkalten durchsichtige schiefe rhombische

Säulen von essigsaurem Natron. Die Lösung dieses letzteren Salzes lieferte mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag von essigsaurem Silberoxyd. Eine Analyse des Silbersalzes habe ich bis jetzt noch nicht ausgeführt, da ich mich durch das chemische und physikalische Verhalten der dargestellten Salze vollkommen überzeugt hielt, dafs ich es hier wirklich mit Essigsäure zu thun hatte.

Wenn auch dieses Auftreten der Essigsäure kein besonderes theoretisches Interesse bietet, so ist es doch vielleicht für die Praxis nicht ganz unwichtig. Die Harzessigsäure enthält nach mehreren volumetrischen Bestimmungen 10 bis 11 pC. Essigsäurehydrat, und eignet sich demnach da, wo man gröfsere Mengen des Fichtenharzes der trockenen Destillation unterwirft, zur Darstellung von essigsaurem Kalk und essigsaurem Bleioxyd. Ich habe auf diese Weise Bleizucker im Grofsen dargestellt, indem ich in die erwärmte Säure nach und nach die erforderliche Menge Bleiglätte eintrug, und erhielt ein Product von gelber bis brauner Farbe, wie man es, nach der Aussage von mehreren Materialisten, vor 10 Jahren noch allgemein in den Färbereien verwendete, welches indessen jetzt veraltet ist. Meine Versuche, die Lösung dieses rohen Bleizuckers mehr zu entfärben und ein helleres Product zu erzielen, waren bis jetzt ohne Erfolg; wenigstens im Grofsen. Im Kleinen gelingt es recht gut, einen fast vollständig farblosen Bleizucker daraus darzustellen, wenn man die dunkelbraune Lösung kurze Zeit mit Thierkohle kocht und rasch durch ein Filtrum von Coaks oder Holzkohle filtrirt. — Ganz sicher wird man ein recht gut verkäufliches Product erhalten, wenn man die rohe Harzessigsäure mit Kalk neutralisirt, dann auf gewöhnliche Weise aus dem Kalksalze die reine Säure und daraus den Bleizucker darstellt.

Ausgegeben den 28. August 1858.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CVII. Bandes drittes Heft.

Ueber die Verbindungen des Arsens mit dem Methyle;

von *Adolf Baeyer*.

Das Arsen gehört einer gröfseren Gruppe von Elementen an, die man nach ihrem bekanntesten Repräsentanten die Stickstoffgruppe zu nennen pflegt, und die durch die Eigenschaft characterisirt ist, sich vorzugsweise mit drei Atomen Wasserstoff oder Chlor zu verbinden. Bei dieser gemeinsamen Eigenthümlichkeit zeigen jedoch diese einfachen Stoffe nicht die geringste Aehnlichkeit, und die grofse Verschiedenheit in physikalischer und chemischer Beziehung, die das Arsen vom Stickstoff trennt, findet durch die übrigen Glieder der Gruppe, das Wismuth, das Antimon und den Phosphor, nur eine sehr lückenhafte Vermittelung. So ist z. B. das Ammoniak eine starke Basis, dagegen der Arsenwasserstoff eine ganz indifferente Substanz, und andererseits giebt es kaum einen Körper, der mit solcher Heftigkeit zerfällt, wie der Chlorstickstoff, während das Chlorarsen und die Chlorverbindungen der übrigen Elemente sehr beständig sind.

Eine Ausnahme hiervon machen die Verbindungen mit den Alkoholradicalen, welche dem Ammoniak und dem Am-

monium entsprechen. In diesen merkwürdigen Substanzen scheinen die individuellen Eigenthümlichkeiten der verschiedenen Elemente durchaus verschwunden zu sein, und das blofse Studium ihrer Reactionen kann uns in Zweifel lassen, ob wir es mit einer Arsen- oder vielleicht einer Phosphorverbindung zu thun haben. Es kann daher auch nicht auffallen, dafs die Geschichte der metallhaltigen organischen Verbindungen eng mit den Fortschritten in der Kenntnifs des Stickstoffs verknüpft ist, und dafs die theoretischen Ansichten, die sich durch das ausführliche Studium des letzteren Elementes gebildet, unmittelbar auch auf die Untersuchung der verwandten Metalle gewirkt haben. Aber gerade die auffallende Uebereinstimmung des einen Theils der Verbindungen mit denen des Stickstoffs veranlafste die Vernachlässigung der anderen, und man begnügte sich, die Natur der organischen Metallverbindungen so weit aufgeklärt zu sehen, wie diese mit dem Stickstoffe übereinstimmten, ohne dabei die durch die Individualität der Elemente bedingten Verschiedenheiten zu berücksichtigen. Die folgenden Experimentaluntersuchungen können nun gewissermafsen als eine Ergänzung dieser einseitigen Richtung angesehen werden, indem sie sich gerade vorzugsweise mit denjenigen Verbindungen des Arsens beschäftigen, die keine, oder nur geringe Analogie mit denen des Stickstoffs zeigen.

Die erste Beobachtung eines arsenhaltigen organischen Körpers ist bereits beinahe ein Jahrhundert alt. Es war im Jahre 1760, als Cadet bei der Destillation von arseniger Säure mit essigsaurem Kali das Uebergehen einer öligen, an der Luft rauchenden und sich entzündenden Flüssigkeit bemerkte. Er sowohl wie seine Zeitgenossen konnten bei dem damaligen Zustande der Chemie natürlich keine Ansicht über die Zusammensetzung dieser Substanz haben, und man begnügte sich, dieselbe nach ihrem Entdecker „Cadet's rau-

chende arsenikalische Flüssigkeit“ zu nennen. Beinahe fünfzig Jahre später, im Jahre 1804, stellte Thénard einige Experimente über die Cadet'sche Flüssigkeit an, die sich aber auf wenige, unvollständige Beobachtungen beschränkten und ihn zu der Ansicht führten, dieselbe sei aus „Oel, Essigsäure und Arsenik in einem dem metallischen nahen Zustande“ zusammengesetzt. Berzelius hielt unsere Substanz damals für eine Verbindung von arseniger Säure und wasserfreier Essigsäure, oder auch von Aceton, Essigsäure und Arsenikwasserstoff. Nach Thénard's Untersuchungen liefsen die Chemiker diesen Gegenstand lange unberücksichtigt, hauptsächlich wohl aus Furcht vor den unangenehmen und gefährlichen Eigenschaften der Cadet'schen Flüssigkeit, bis endlich Bunsen in den Jahren 1837 bis 1843 eine umfassende Untersuchung über dieselbe anstellte. Bunsen leitete von der Cadet'schen Flüssigkeit eine grofse Reihe von Substanzen ab, die alle den gemeinschaftlichen Bestandtheil C_4H_6As enthielten, und zeigte ferner, dafs dieser Stoff selbst das Oxyd dieses Radicals ist, das er isolirte und Kakodyl nannte. Dieser letztere Umstand bewog Bunsen hauptsächlich, die Kakodylverbindungen für eine der kräftigsten Stützen der Radicaltheorie zu betrachten, und in der That liefsen sich dieselben auch nach dieser Ansicht zum grofsen Theile wenigstens leicht und ungezwungen gruppiren. Die Gegner dieser Ansicht, hauptsächlich Dumas, Laurent und Gerhardt stellten andere Formeln dafür auf, die je nach dem Standpunkte ihrer Urheber mehr oder weniger complicirt, alle aber jeder thatsächlichen Begründung ledig waren und kein weiteres Eingehen auf dieselben verdienen.

Die nächste Arbeit auf diesem Felde war eine von Paul Thénard 1847 angestellte Untersuchung phosphorhaltiger Körper, die er durch Einwirkung von Chlor-Methyl oder -Aethyl auf Phosphorcalcium erhielt. Er beobachtete eine Reihe von

Phosphormethylverbindungen, die den verschiedenen Phosphorwasserstoffen entsprechen, und die er der Aetherintheorie gemäfs als Verbindungen von Methylen mit Phosphorwasserstoff ansah. Aber es war ihm damals nicht möglich, diese Ansicht weiter zu bestätigen, und die Analogie zwischen den Stickstoff- und Phosphorkörpern, die er vermuthete, gründlicher zu verfolgen, da die Ammoniakbasen noch nicht entdeckt und die Schwierigkeiten der experimentellen Untersuchung zu seiner Zeit unübersteiglich waren. Daher kann es nicht Wunder nehmen, wenn Thénard's Untersuchungen bei ihrem Erscheinen wenig Interesse erregten und erst durch die zwei Jahre spätere Entdeckung der künstlichen Basen zu der ihnen gebührenden Anerkennung gelangten.

Diese glänzenden Entdeckungen von Wurtz und Hofmann, die das Fundament legten für unsere heutigen Ansichten über die Constitution der organischen Verbindungen, zeichneten auch für das Studium der metallhaltigen Substanzen einen neuen Weg vor, der in den folgenden Jahren vielfach betreten wurde. Wie nämlich Hofmann durch Einwirkung von Jodäthyl auf Ammoniak seine Basen dargestellt hatte, so liefsen Löwig und seine Schüler dasselbe auf Legirungen von Metallen mit Natrium wirken. Man erhielt so Ammoniak- und Ammoniumverbindungen, die anstatt des Stickstoffs Arsenik, Wismuth und Antimon enthielten, und sah mit Erstaunen die grofse Uebereinstimmung, die alle diese unter einander zeigten. Man fand ferner bei Gelegenheit dieser Untersuchungen durch Synthese *), dafs das Kakodyl als eine Verbindung von 1 Atom Arsen mit 2 Methyl anzusehen ist, und entdeckte noch einige andere diesem entsprechende Verbindungen **). So klar man nun auch über die Stellung

---

*) Cahours et Riche, Compt. rend. XXXIX, 541.

**) Landolt, diese Annalen LXXXIX, 301.

der dem Ammoniak und dem Ammonium entsprechenden Verbindungen im Systeme war, so wenig wufste man mit dem Kakodyle anzufangen. Man hatte gerade durch die Entdeckungen von Wurtz und Hofmann die Amide, die man früher als Verbindungen des hypothetischen Radicales Amid angesehen hatte, als substituirte Ammoniake aufzufassen gelernt, und es schien nun sehr unwahrscheinlich, dafs beim Arsenik, das in seinen anderen bekannten organischen Verbindungen dem Stickstoffe so sehr ähnelte, dieses Radical sogar im isolirten Zustande existiren sollte. Man begnügte sich daher, dem Kakodyle seine Ausnahmestellung zu lassen, und wenn man, wie Gerhardt in seinem Traité, die Verbindungen desselben typisch darstellte, so war diefs offenbar nichts weiter als die Uebersetzung der alten Radicalformeln in eine neue Sprache, wodurch dieselben um nichts an Klarheit und Zusammenhang gewannen.

Diefs war der Stand unserer Kenntnisse, der mich bewog, einige Versuche über die Kakodylverbindungen anzustellen, und ich hoffe im Folgenden nachzuweisen, dafs dieselben nicht nur in unser heutiges System passen, sondern auch durch die Einfachheit und Klarheit ihrer Verbindungsverhältnisse eine der besten Stützen für dasselbe sind.

§ 1. *Darstellung des Kakodyls.*

Zur Darstellung des Alkarsins, das den Ausgangspunkt für alle Kakodylverbindungen bildet, eignet sich am besten die von Bunsen vorgeschlagene Methode, wonach man das Gemisch von arseniger Säure und essigsaurem Kali in einer Glasretorte im Sandbade erhitzt. Beschlagene Retorten, die ich zuerst anwendete, entsprechen dem Zwecke weniger gut, da es schwer ist, die Hitze so allmälig und gleichmäfsig zu steigern, wie es zum Gelingen der Operation nothwendig ist.

Um die Darstellung in gröfserem Mafsstabe vorzunehmen, versuchte ich auch thönerne Phosphorretorten, mufste diefs aber wieder aufgeben, da sie einige Male während der Operation platzten.

Was das Material selber betrifft, so wandte ich anstatt des essigsauren Kali's geschmolzenes essigsaures Natron an, bekam dabei aber eine so viel geringere Ausbeute an Kakodyloxyd, dafs ich schliefslich wieder zur Bunsen'schen Methode zurückkehrte. Dabei fand ich zur Darstellung gröfserer Mengen etwa 6 Pfund Gemisch am zweckmäfsigsten und destillirte aus einem Sandbade mit sehr allmälig verstärkter Hitze. Es ist besser, die entweichenden Dämpfe durch ein Kühlrohr gehen zu lassen, weil sonst ziemlich viel Kakodyloxyd mit den Dämpfen fortgerissen wird, und man kann so, wenn man die Vorlage mit einem Ableitungsrohre versieht, ohne allzu grofse Unannehmlichkeiten auch in einem geschlossenen Raume arbeiten. Die Ausbeute beträgt dabei, wie Bunsen schon angegeben hat, nahezu 30 pC. der arsenigen Säure an Rohproduct. Verarbeitet wurde im Ganzen etwa $^1/_4$ Centner arsenige Säure. Das Rohproduct wurde darauf einmal rectificirt und die Kakodylsäure nach Bunsen's Vorschrift mit Quecksilberoxyd daraus dargestellt.

Zur Bereitung des Einfach-Chlorkakodyls ist es am zweckmäfsigsten, das Alkarsin mit der mehrfachen Menge rauchender Salzsäure zu übergiefsen und dann einen Ueberschufs von gepulvertem Sublimate hinzuzufügen. Die ganze Masse erstarrt zu einem dicken Brei, der noch mit so viel rauchender Salzsäure übergossen wird, bis er einigermafsen dünnflüssig geworden. Das bei der Destillation übergehende Chlorkakodyl wird mit Kalk und Chlorcalcium behandelt und rectificirt. Man erhält so eine sehr grofse Ausbeute an reinem Chlorkakodyl.

§ 2. *Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf Kakodylsäure.*

Die Kakodylsäure, deren empirische Zusammensetzung $AsC_2H_7O_2$ ist, wurde von Gerhardt in seinem Lehrbuche der Essigsäure analog betrachtet, indem er ihr die Formel $\left.\begin{matrix}As(CH_3)_2O\\H\end{matrix}\right\}O$ gab.

Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, behandelte man die Säure mit Fünffach-Chlorphosphor, da diese Reaction die Bildung eines sauerstoffhaltigen Chlorids oder eines Anhydrids veranlassen mufste, wenn die Kakodylsäure wirklich der Essigsäure entsprechend zusammengesetzt ist. Die Reaction ging sehr heftig von Statten, es entwichen Ströme von Salzsäure, und es blieb eine Flüssigkeit zurück, die bei der Destillation Phosphoroxychlorid, Chlorarsen und eine chlor- und arsenhaltende organische Substanz ergab. Dieses Auftreten von Chlorarsen bewies hinreichend, dafs die Reaction nicht glatt verlaufen und eine tiefergehende Zerstörung eingetreten war. Versuche, durch äufsere Abkühlung die Einwirkung zu mäfsigen, führten nicht zum Ziele, da an den Berührungsstellen der beiden Substanzen doch immer bedeutende Wärme entwickelt wurde. Um dieses zu vermeiden nahm man endlich die Einwirkung unter wasserfreiem Aether vor, da hier die Temperatur nicht viel über den Siedepunkt desselben steigen konnte. Der Erfolg war vollkommen. Trägt man nämlich zu Chlorphosphor, der sich unter Aether befindet, gepulverte Kakodylsäure in kleinen Portionen ein, so findet eine ziemlich lebhafte Entwickelung von Salzsäure statt, die man aber durch Eintauchen in kaltes Wasser beliebig reguliren kann, und nach kurzer Zeit fangen kleine Krystallblättchen an sich abzusetzen, deren Menge fortwährend zunimmt, bis aller Chlorphosphor verschwunden ist. Die Krystalle werden dann mit wasserfreiem Aether gewaschen

und in demselben aufgelöst. Beim Verdunsten, wobei der Zutritt von Feuchtigkeit auf's Sorgfältigste vermieden werden mufs, scheidet sich die Substanz in ziemlich langen, farblosen Säulen aus.

Die Analyse dieser Krystalle hat mit grofsen Schwierigkeiten zu kämpfen, da sie sich sehr leicht von selbst zersetzen und oft sogar in zugeschmolzenen Glasröhren von einem Tage zum andern flüssig werden, wonach beim Oeffnen des Gefäfses eine grofse Menge Gas mit fast explosionsartiger Heftigkeit entweicht. Man mufste daher zu jedem Versuche die Substanz von neuem darstellen und so rasch wie möglich operiren, ohne jedoch dadurch zu übereinstimmenden Resultaten zu gelangen. Die Chlorbestimmung wurde durch Auflösen in Wasser und directes Fällen mit salpetersaurem Silber ausgeführt, die Verbrennung geschah mit chromsaurem Blei. Man mufs hierzu aber ein sehr langes Rohr anwenden, da die Substanz beim Erwärmen aufschwillt und viel Gas entwickelt und man sie nicht ohne Verlust mischen kann. Am zweckmäfsigsten habe ich es gefunden, die Verbrennungsröhre mit abwechselnden Lagen von chromsaurem Blei und gekörntem Kupferoxyd anzufüllen.

I. 0,6547 Grm. Substanz gaben 1,2539 Grm. Chlorsilber.
II. 0,7169 „ „ „ 1,3736 „ „
III. 0,4157 „ „ „ 0,8213 „ „
IV. 0,8877 „ „ „ 1,7753 „ „
V. 0,6847 „ „ „ 0,2544 „ Kohlensäure und 0,1597 Grm. Wasser.
VI. 0,6098 Grm. Substanz gaben 0,2167 Grm. Kohlensäure und 0,1416 Grm. Wasser.
VII. 0,7325 Grm. Substanz gaben 0,2667 Grm. Kohlensäure und 0,1728 Grm. Wasser.
VIII. 0,9811 Grm. Substanz gaben 0,3588 Grm. Kohlensäure und 0,2255 Grm. Wasser.

IX. 0,6978 Grm. Substanz gaben 0,2700 Grm. Kohlensäure und 0,1928 Grm. Wasser.

X. 0,4236 Grm. Substanz gaben 0,1694 Grm. Kohlensäure und 0,1225 Grm. Wasser.

XI. 0,7606 Grm. Substanz gaben 0,3197 Grm. Kohlensäure und 0,2085 Grm. Wasser.

	Berechnet	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
2 Є	11,35	—	—	—	—	9,46	9,70	9,92	9,98	10,55	10,91	11,46
6 H	2,84	—	—	—	—	2,59	2,58	2,62	2,55	3,07	3,21	3,05
3 Cl	50,35	47,35	47,37	48,87	49,45	—	—	—	—	—	—	—
As	35,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen sind in der Reihenfolge aufgeführt, in der sie gemacht worden sind, und man sieht, wie die Zahlen sich immer mehr und mehr den für das Dreifach-Chlorkakodyl berechneten nähern. Diefs hat darin seinen Grund, dafs man bei der Arbeit schneller zu operiren lernte, worauf bei der leichten Zersetzbarkeit der Substanz alles ankommt. Wenn nach den eben angeführten Daten die Zusammensetzung des Körpers noch zweifelhaft bleiben könnte, so ist sie doch durch weiter unten anzuführende Ergebnisse so vollkommen bestätigt worden, dafs die Reaction folgendermafsen aufgefafst werden mufs :

$$As(ЄH_3)_2Θ_2H + 2\ PCl_5 = As(ЄH_3)_2Cl_3 + 2\ PΘCl_3 + HCl.$$

Kakodylsäure Dreifach-Chlorkakodyl.

Das Phosphoroxychlorid wirkt übrigens auch auf die Kakodylsäure ein. Bringt man die beiden Substanzen zusammen, so tritt eine lebhafte Reaction ein, die aber auch bei Gegenwart von Aether nicht so glatt ist, wie die mit Fünffach-Chlorphosphor. Krystalle, die sich hierbei in geringer und wechselnder Menge ausschieden, zeigten einen Chlorgehalt von 48,3 pC., waren also mit der vorigen Substanz identisch.

§ 3. *Verhalten des Chlors zu Einfach-Chlorkakodyl.*

Wenn die aus Kakodylsäure erhaltenen Krystalle wirklich Dreifach-Chlorkakodyl waren, so mufste man voraussichtlich durch Einwirkung von Chlor auf Einfach-Chlorkakodyl dieselbe Substanz erhalten. Bringt man nun Chlorkakodyl direct mit Chlorgas in Berührung, so entzündet es sich, wie schon Bunsen bemerkt hat, und wird vollständig zerstört. Mischt man dasselbe aber mit Schwefelkohlenstoff und leitet Chlor auf die Oberfläche der kalt gehaltenen Flüssigkeit, so scheidet sich bald eine grofse Menge von Krystallblättchen ab, die durch Abspülen mit Schwefelkohlenstoff rein erhalten werden können. Diese Krystalle sind identisch mit der aus Kakodylsäure erhaltenen Substanz, aber sie unterscheiden sich von dieser durch eine gröfsere Beständigkeit. Man konnte dieselben bei Mittelwärme lange Zeit aufbewahren, ohne dafs sie sich zersetzten, und die Analyse ergab denn auch vollständig mit der Berechnung stimmende Zahlen. Der geringe Verlust an Chlor ist wohl derselben Ursache zuzuschreiben, die bei der Analyse des Fünffach-Chlorphosphors den gefundenen Chlorgehalt immer etwas erniedrigt.

I. 0,5081 Grm. Substanz gaben 1,0127 Grm. Chlorsilber.
II. 0,2211 „ „ „ 0,4439 „ „
III. 0,4102 „ „ „ 0,1713 „ Kohlensäure und 0,1094 Grm. Wasser.

	Berechnet	I.	II.	III.
2 G	11,35	—	—	11,39
6 H	2,84	—	—	2,96
3 Cl	50,35	49,3	49,7	—
As	35,5	—	—	— .

Nach diesen Ergebnissen der Analyse und der Entstehung der Substanz durch directe Addition von Chlor zu Chlorkakodyl kann es nun nicht mehr zweifelhaft erscheinen,

dafs ihr die Zusammensetzung $AsC_2H_6Cl_3$ zukommt, und sie also Dreifach-Chlorkakodyl ist.

§ 4. *Dreifach-Chlorkakodyl.*

Das Dreifach-Chlorkakodyl ist ohne Zersetzung in wasserfreiem Aether löslich und scheidet sich beim schnellen Erkalten einer warm gesättigten Lösung in Blättchen, bei langsamer Abkühlung oder Verdunstung in schön ausgebildeten, wasserhellen Säulen aus, die aber unter der Luftpumpe in der Regel bald matt werden. In Schwefelkohlenstoff ist es weniger löslich und krystallisirt beim langsamen Verdunsten in grofsen Blättern aus. Mit wasserfreiem Alkohol in Berührung gebracht zersetzt es sich und zerfliefst unter schwacher Temperaturerhöhung zu einem Syrup, der beim Verdunsten grofse Krystalle hinterläfst. Die Analyse derselben stimmte mit der Zusammensetzung des von Bunsen entdeckten basischen Kakodylsuperchlorids, wonach die Zersetzung folgendermafsen vor sich gegangen sein mufs :

$$As(CH_3)_2Cl_3 + 2\,C_2H_6O = As(CH_3)_2O_2H_2Cl + 2\,C_2H_5Cl.$$

Dreifach-Chlorkadyl Basisches Kakodylsuperchlorid.

Beim Verdunsten dieser alkoholischen Lösung verflüchtigt sich eine Substanz, die die Schleimhäute auf's Furchtbarste angreift, über deren Entstehung man sich aber keine Rechenschaft geben kann, wenn man nicht ein nebenher stattfindendes Zerfallen des Dreifach-Chlorkakodyls annimmt, wie wir es weiter unten noch ausführlicher besprechen werden. An feuchter Luft raucht das Dreifach-Chlorkakodyl und verwandelt sich unter Entwickelung von Salzsäure in basisches Kakodylsuperchlorid. Läfst man eine ätherische Lösung an der Luft stehen, so scheiden sich bald lange Nadeln aus, die man auch sogleich durch Zusatz von etwas Wasser oder Alkohol hervorbringen kann. Bei Zutritt von mehr Feuchtigkeit zerfliefsen diese wieder und geben dann beim Verdunsten

in trockener Luft grofse Krystalle. Alle diese Zersetzungsproducte des Dreifach-Chlorkakodyls sind basisches Kakodylsuperchlorid, wie folgende Zahlen beweisen.

I. Durch Zusatz von Alkohol zu einer ätherischen Lösung von Dreifach-Chlorkakodyl erhaltene Nadeln : 0,1470 Grm. gaben 0,1230 Grm. Chlorsilber.

II. Dieselbe Substanz : 0,3818 Grm. gaben 0,3178 Grm. Chlorsilber.

III. Dreifach-Chlorkakodyl in Alkohol gelöst und verdunstet : 0,3094 Grm. gaben 0,2497 Grm. Chlorsilber.

IV. Grofse Krystalle beim langsamen Verdunsten der zerflossenen Nadeln (I.) erhalten : 0,1290 Grm. gaben 0,1096 Grm. Chlorsilber.

V. Dreifach-Chlorkakodyl aus Chlorkakodyl dargestellt und mit absolutem Alkohol eingetrocknet : 0,2155 Grm. gaben 0,1830 Grm. Chlorsilber.

VI. Dieselbe Substanz : 0,4045 Grm. gaben 0,2010 Grm. Kohlensäure und 0,1709 Grm. Wasser.

	Berechnet	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
2 Ͼ	13,75	—	—	—	—	—	13,55
8 H	4,58	—	—	—	—	—	4,69
1 Cl	20,34	20,7	20,6	20,0	21,0	20,9	—
1 As	—	—	—	—	—	—	—
2 Θ	—	—	—	—	—	—	—

In Wasser löst sich das Dreifach-Chlorkakodyl unter ziemlich starker Erwärmung und die Lösung enthält weiter nichts als Kakodylsäure und HCl :

$$As(ϾH_3)_2Cl_3 + 2\ H_2Θ = As(ϾH_3)_2Θ_2H + 3\ HCl.$$

Die ätherische Lösung greift Quecksilberoxyd nicht an, aber bei Alkoholzusatz findet lebhafte Einwirkung statt, und es scheidet sich ein chlor- und quecksilberhaltiges Oel aus, das in Alkohol löslich ist und durch Aether gefällt wird. Bei Zusatz von noch mehr Quecksilberoxyd erstarrt die ganze

Masse zu einem Brei von Sublimat und einer Verbindung desselben mit Kakodylsäure, die schon von Bunsen beschrieben worden ist. Silberoxyd wirkt ebenfalls nicht auf die ätherische Lösung. Die Unbeständigkeit des Dreifach-Chlorkakodyls, das aus Kakodylsäure dargestellt worden, findet sich bei dem aus Einfach-Chlorkakodyl erhaltenen Product in viel geringerem Grade, und es hielt sich ein solches Präparat den ganzen Winter hindurch ohne Zersetzung und wurde erst bei eintretender Frühlingswärme flüssig. Bei 40 bis 50° wird es jedoch auch sogleich unter starkem Aufschäumen in eine Flüssigkeit verwandelt. Das hierbei entweichende Gas brennt mit einer grüngesäumten Flamme, bildet mit Wasser in der Nähe des Gefrierpunkts ein Hydrat und verhält sich überhaupt genau so wie Methylchlorür, das von Bunsen auch schon als Zersetzungsproduct des basischen Kakodylsuperchlorids beobachtet und untersucht worden ist. Die zurückbleibende Flüssigkeit mufs, wenn die Reaction glatt verlaufen, Arsenmonomethylbichlorid sein:

$$As(\mathrm{C}H_3)_2Cl_3 = As\mathrm{C}H_3Cl_2 + \mathrm{C}H_3Cl.$$

Wir kommen hierauf noch ausführlicher zurück.

§ 5. *Die Constitution der Kakodylsäure.*

Die Entstehung des Dreifach-Chlorkakodyls aus der Kakodylsäure macht es nun möglich, über die Natur der letzteren sich Aufschlufs zu verschaffen. Bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf organische Säuren wird nämlich unter gewöhnlichen Verhältnissen immer nur der typische Sauerstoff vertreten, nie dagegen der im Radical befindliche. Man sieht daher, dafs die Kakodylsäure in der Reaction mit Fünffach-Chlorphosphor sich so verhält, als enthielte sie kein sauerstoffhaltiges Radical, sondern als solches das Kakodyl selbst, das in der Säure dann dieselbe Rolle spielt, wie die

Gruppe PO_2 in der Metaphosphorsäure *). Die rationelle Formel der Kakodylsäure wäre demnach $\left.\begin{matrix}As(CH_3)_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$, d. h. sie gehört dem Typus 2 H_2O an, indem 3 H durch das dreiatomig gewordene Radical Kakodyl vertreten sind. Dem Dreifach-Chlorkakodyl würde dann das Phosphoroxychlorid entsprechen. Für diese Betrachtungsweise liefert übrigens die Entstehung des basischen Kakodylsuperchlorids aus dem Dreifach-Chlorkakodyl eine bemerkenswerthe Stütze. Wenn man nämlich das Dreifach-Chlorkakodyl als dem Typus 3 HCl angehörig betrachtet, indem 3 H durch Kakodyl vertreten sind, so erscheint das basische Kakodylsuperchlorid als dem intermediären Typus 2 H_2O + HCl angehörig und bildet so die erste Uebergangsstufe von dem Typus der Kakodylsäure zu dem des Dreifach-Chlorkakodyls. Und es ist diefs nicht blofs eine theoretische Speculation : das basische Kakodylsuperchlorid ist wirklich ein Zwischenglied zwischen der Säure und dem Trichlorid; es entsteht, wie wir oben gesehen haben, in der That zuerst aus dem Dreifach-Chlorkakodyl, und geht dann nur durch Wegnahme der Chlorwasserstoffsäure in die Säure über. Und andererseits kann eben so gut das Dreifach-Chlorkakodyl aus der Säure wie aus dem basischen Kakodylsuperchlorid erhalten werden, und letzteres entsteht durch directe Addition von Chlorwasserstoffsäure zu Kakodylsäure. Solche intermediäre Verbindungen dreiatomiger Radicale sind übrigens schon mehrere bekannt. Berthelot hat bekanntlich aus dem Glycerin durch Addition von eins, zwei, drei Molekülen Chlorwasserstoffsäure und Austritt eben so vieler Moleküle Wasser eine Reihe von Substanzen erhalten, die aufeinanderfolgende Uebergangsstufen zwischen jenem und dem Endproducte, dem Trichlorhydrin, bilden. Das

---

*) Odling, Quarterly Journ. Vol. VII, 11.

Trichlorhydrin entspricht völlig dem Dreifach-Chlorkakodyl; das Glycerin unterscheidet sich jedoch dadurch von der Kakodylsäure, dafs in jenem drei Moleküle Wasser anstatt zweier durch das dreiatomige Radical $Ꞓ_3H_5$ zusammengehalten werden. Sie verhalten sich also ähnlich zu einander, wie die Metaphosphorsäure zur gewöhnlichen Phosphorsäure, die auch auf den Typus „drei Wasser" bezogen werden mufs. Das eigentlich entsprechende Glied für die Kakodylsäure in der Reihe der Verbindungen des dreiatomigen Radicals $Ꞓ_3H_5$ ist die Propionsäure, wenn man diese als Abkömmling des Propionitrils betrachtet. Das Monochlorhydrin ist dem basischen Kakodylsuperchlorid vollständig analog zusammengesetzt, da bei der Bildung des letzteren kein Wasser ausgeschieden wird, wie es bei jenem geschieht.

Typus			
$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}Θ_2$ $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Θ$	$\left.\begin{matrix}Ꞓ_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}Θ_3$ Glycerin.		$\left.\begin{matrix}PΘ\\H_3\end{matrix}\right\}Θ_3$ Phosphorsäure.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Θ$ $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Θ$	$\left.\begin{matrix}Ꞓ_3H_5\\H\end{matrix}\right\}Θ_2$ Propionsäure.	$\left.\begin{matrix}As(ꞒH_3)_2\\H\end{matrix}\right\}Θ_2$ Kakodylsäure.	$\left.\begin{matrix}PΘ\\H\end{matrix}\right\}Θ_2$ Metaphosphorsäure.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Θ$ $\begin{matrix}H & Cl\end{matrix}$ $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Θ$	$\left.\begin{matrix}Ꞓ_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Θ_2\\Cl\end{matrix}$ Monochlorhydrin.	$\left.\begin{matrix}As(ꞒH_3)_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Θ_2\\Cl\end{matrix}$ Basisches Kakodylsuperchlorid.	
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Θ$ $\begin{matrix}H & Cl\\H & Cl\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}Ꞓ_3H_5\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Θ\\Cl_2\end{matrix}$ Dichlorhydrin.		
$\begin{matrix}H & Cl\\H & Cl\\H & Cl\end{matrix}$	$Ꞓ_3H_5, Cl_3$ Trichlorhydrin.	$As(ꞒH_3)_2, Cl_3$ Dreifach-Chlorkakodyl.	$PΘ, Cl_3$ Phosphoroxychlorid.

Es war nun von Interesse, zu versuchen, ob das in der Kakodylreihe fehlende, dem Dichlorhydrin entsprechende Glied

existire. Zu diesem Zwecke wurde ein Strom von trockener Chlorwasserstoffsäure längere Zeit über Kakodylsäure geleitet. Das zuerst gebildete basische Kakodylsuperchlorid verflüssigt sich dabei unter ziemlich starker Wärmeentwickelung, und es wird Wasser abgeschieden, wie schon Bunsen bemerkt hat. Aber es findet zu gleicher Zeit auch ein Entweichen von Methylchlorür statt, das anhält bis ölige Tropfen sich aus der Flüssigkeit auszuscheiden beginnen. Als die ganze Masse nun im Chlorwasserstoffsäurestrom überdestillirt wurde, so blieb nichts zurück, und das Destillat bestand nur aus Wasser und einer darin ziemlich schwer löslichen Flüssigkeit von höherem specifischem Gewicht. Diese letztere wurde mit Kalk von der Salzsäure befreit, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Die Analyse zeigte die Zusammensetzung des Arsenmonomethylbichlorids, das wir schon als Zersetzungsproduct des Dreifach-Chlorkakodyls in der Wärme kennen gelernt haben :

$$As(\text{Є}H_3)_2\Theta_2H + 3\,HCl = As\text{Є}H_3Cl_2 + 2\,H_2\Theta + \text{Є}H_3Cl.$$

§ 6. *Arsenmonomethylbichlorid.*

Das auf die eine oder andere Art gewonnene Product ist eine farblose, schwere, aber doch leicht bewegliche Flüssigkeit, die ein starkes Lichtbrechungsvermögen besitzt. Der Siedepunkt liegt bei 133°, fällt also sonderbarer Weise mit dem des Chlorarsens zusammen. Sonst ist das Bichlorid aber in jeder Beziehung vom Chlorarsen verschieden. Es raucht nicht an der Luft, zersetzt sich nicht mit Wasser, in dem es ziemlich löslich ist, und giebt mit Schwefelwasserstoff einen weifsen Niederschlag. Die Dämpfe dieser Substanz greifen die Schleimhäute auf eine entsetzliche Weise an; riecht man an derselben, so schwellen die Augen, die Nase und das ganze Gesicht an, und man empfindet einen ganz eigenthümlich bohrenden und sich bis in den Schlund hinabziehenden

Schmerz. Wahrscheinlich war dieser Körper auch bei der Zersetzung des Dreifach-Chlorkakodyls durch Alkohol (§ 4) entstanden, und ich vermuthete, dafs auch das von Bunsen kakodylsaures Kakodylchlorid genannte Destillationsproduct des basischen Kakodylsuperchlorids demselben Stoffe seine furchtbare Wirkung auf den Organismus verdankt. Die Analyse, die Bunsen von diesem Körper angestellt hat, stimmt ziemlich genau mit einem Gemisch von Kakodyloxyd und Arsenmonomethylbichlorid, und ich destillirte defshalb das basische Kakodylsuperchlorid mit wasserfreier Phosphorsäure, um das Kakodyloxyd zurückzuhalten. In der That zeigte sich die übergegangene Flüssigkeit bei der Analyse als ziemlich reines Bichlorid. Diese Reaction ist übrigens nicht so glatt, wie die Bildung des Bichlorides aus Kakodylsäure und Salzsäure, und liefert immer nur eine verhältnifsmäfsig geringe Menge Product.

I. Destillationsproduct des Dreifach-Chlorkakodyls : 0,7258 Grm. Substanz gaben 0,1956 Grm. Kohlensäure und 0,1287 Grm. Wasser.

II. Dasselbe : 0,5161 Grm. Substanz gaben 0,1365 Grm. Kohlensäure und 0,0885 Grm. Wasser.

III. Dasselbe : 0,7892 Grm. Substanz gaben 1,3932 Grm. Chlorsilber.

IV. Dasselbe : 0,2868 Grm. Substanz gaben 0,5057 Grm. Chlorsilber.

V. Basisches Kakodylsuperchlorid mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt : 0,2717 Grm. Substanz gaben 0,4698 Grm. Chlorsilber.

VI. Product der Einwirkung von Salzsäure auf Kakodylsäure : 0,4163 Grm. Substanz gaben 0,7419 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
1 Ꞓ	7,45	7,35	7,21	—	—	—	—
3 H	1,86	1,97	1,90	—	—	—	—
2 Cl	44,1	—	—	43,6	43,6	42,8	44,06
1 As	46,6	—	—	—	—	—	—

§ 7. *Arsenmonomethyltetrachlorid.*

Wenn man auf den Weg zurückblickt, der es gestattet, in dem Chlorkakodyl ein Methyl durch Chlor zu ersetzen, so mufs es auch wahrscheinlich erscheinen, auf dieselbe Weise von dem Arsenmonomethylbichlorid zu dem Chlorarsen zu gelangen. Es wurde daher wieder Chlor über ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und dem Bichloride geleitet, und dasselbe durch eine Kältemischung auf einer Temperatur von — 10⁰ erhalten. Bald schieden sich auch wirklich grofse Krystalle aus, aber es war nicht möglich, dieselben aus der Flüssigkeit zu nehmen, da sie sich unter Gasentwickelung zersetzten, sobald die Temperatur sich dem Gefrierpunkte näherte.

Nach dem Verhalten des Chlorkakodyls kann jedoch kein Zweifel über die Natur dieser ephemeren Verbindung sein, und das Zerfallen derselben beweist vollkommen, dafs sie nichts anderes als Arsenmonomethyltetrachlorid ist. Das Gas nämlich, welches bei der Zersetzung entweicht, ist Chlormethyl und die zurückbleibende Flüssigkeit Chlorarsen. Die Bildung und Zersetzung unserer Substanz findet demnach folgendermafsen statt :

$$As(ꞒH_3)Cl_2 + Cl_2 = As(ꞒH_3)Cl_4,$$
$$AsCl_3 + ꞒH_3Cl = As(ꞒH_3)Cl_4.$$

§ 8. *Verhalten des Broms zu Chlorkakodyl.*

Ganz ähnlich wie das Chlor wirkt das Brom auf das Chlorkakodyl ein. Bringt man nämlich Brom zu einer Mischung von Chlorkakodyl und Schwefelkohlenstoff, so fällt

unter Erwärmung ein gelber, krystallinischer Körper nieder, der offenbar nichts anderes ist als $As(CH_3)_2ClBr_2$, Kakodylchlorobromid. Diese Substanz scheint noch unbeständiger zu sein, wie das Dreifach-Chlorkakodyl, und zerfällt mit grofser Leichtigkeit in eine Flüssigkeit und ein Gas.

Dieses letztere wurde über glühenden Kalk geleitet und eine relative Chlor- und Brombestimmung mit diesem vorgenommen. 0,1791 Grm. Chlorsilber wurden erhalten aus 0,2328 Grm. Brom- und Chlorsilber. Diefs entspricht einem Gehalte von 97,4 pC. Bromsilber, das Gas war also reines Methylbromür. Hiernach mufste die Flüssigkeit die Zusammensetzung $As(CH_3)ClBr$ haben, es scheint aber, als ob ein solches Chlorobromid nicht existirte, sondern sich in die Chlor- und Bromverbindung spaltet. Bei der Destillation stieg nämlich das Thermometer von 130 bis 180°, von dem Siedepunkte des Arsenmonomethylchlorids bis etwa zu dem einer entsprechenden Bromverbindung. Brom wirkt mit grofser Heftigkeit auf das flüssige Product; es entweicht ein Gas, das wahrscheinlich Methylbromür ist, und es bleibt nur eine dem Chlorarsen entsprechende Flüssigkeit zurück. Bei der Destillation derselben geht zuletzt fast reines Bromarsen über, was auch für die vorhin erwähnte Spaltung in Chlor- und Bromverbindungen spricht. Ich habe diesen Gegenstand nicht weiter verfolgt, weil die merkwürdige Uebereinstimmung des Siedepunktes zwischen dem Chlorarsen und dem Arsenmonomethylchlorid eine Trennung dieser Substanzen durch Destillation, dem einzigen hier möglichen Weg der Untersuchung, unmöglich macht.

§ 9. *Beziehungen aller Arsenmethylverbindungen zu einander* *).

Dieselbe Reihenfolge von Reactionen, die uns von dem

*) Vgl. diese Annalen CV, 269 u. 270.

Chlorkakodyl bis zum Chlorarsen herab geleitet hat, läfst sich nun auch vom Chlorkakodyl bis zu der am meisten Methyl enthaltenden Verbindung, dem Arsentetramethyliumchlorid, hinauf verfolgen.

Bei der Destillation der Producte, die durch die Einwirkung von Jodäthyl auf Arsennatrium erhalten worden waren, bemerkte Landolt*) das gleichzeitige Uebergehen von Jodäthyl und Arsentriäthyl, die sich erst nach einiger Zeit zu Arsentetraäthyliumjodid vereinigten. Diefs beruht offenbar auf einem ähnlichen Zerfallen und Wiederzusammentreten, wie man es bei der Destillation des Tetraäthylammoniumjodids beobachtet. Cahours und Riche**) fanden bei den Methylverbindungen entsprechende Resultate. Landolt stellte ferner auch die Brom- und Jodverbindung des Triäthyls dar. Die Chlorverbindung, die dieser Chemiker nicht erhielt, würde sich wahrscheinlich durch Einwirken von Chlor auf eine Mischung von Arsentriäthyl und Schwefelkohlenstoff hervorbringen lassen. Ueber das Verhalten dieser letzteren Substanzen in der Wärme weifs man nur, dafs sie sich beim Erhitzen zersetzen; es mufs daher dahingestellt bleiben, ob das Arsentrimethyl in Methylchlorür und Chlorkakodyl zerfällt. Mit Ausnahme dieser einen noch nicht nachgewiesenen Reaction ist es also möglich, durch denselben Procefs, nämlich die Addition eines Chlormoleküls und den Austritt von Methylchlorür, in dem Arsentetramethyliumchlorid ein Methyl nach dem andern durch Chlor zu ersetzen.

$As\text{Є}H_3\text{Є}H_3\text{Є}H_3\text{Є}H_3Cl$	$As\text{Є}H_3\text{Є}H_3\text{Є}H_3$
$As\text{Є}H_3\text{Є}H_3\text{Є}H_3\ Cl\ Cl$	$As\text{Є}H_3\text{Є}H_3\ Cl$
$As\text{Є}H_3\text{Є}H_3\ Cl\ Cl\ Cl$	$As\text{Є}H_3\ Cl\ Cl$
$As\text{Є}H_3\ Cl\ Cl\ Cl\ Cl$	$As\ Cl\ Cl\ Cl$

*) Diese Annalen LXXXIX, 301.

**) Compt. rend. XXXIX, 541.

Auch bei den anderen dem Arsen nahestehenden Elementen, dem Phosphor, Antimon, Wismuth und Stickstoff, lassen sich, wenn auch jetzt nur unvollkommen, entsprechende Beziehungen verfolgen, worüber ich auf die vorläufige Mittheilung verweise, die über diesen Gegenstand gemacht worden *).

Dem näheren Studium der dem ölbildenden Gase entsprechenden Reihen verdanken wir die gröfsten Fortschritte der neueren Chemie **). Die Entdeckung des Glycols, die genauere Erforschung der Natur des Glycerins sind durch Glieder derselben veranlafst worden, und sie bilden sogar nach der Ansicht vieler Chemiker den Grundstock für eine rationelle Systematik aller Kohlenstoffverbindungen. Durch Einwirkung dieser chlorhaltigen Substanzen auf Körper von anderem Typus und contrastirenden Eigenschaften ist man nämlich im Stande gewesen, den mit dem Chlor verbundenen Rest in die verschiedenartigsten Gruppen einzuführen, und man hat dabei die Beobachtung gemacht, dafs diese Reste in ihren neuen Verhältnissen genau so viel Atome Wasserstoff zu vertreten im Stande sind, wie sie vorher Chlor gebunden hatten. Und man hat so die Reihen abgeleiteter Verbindungen nach gemeinsamen Bestandtheilen gruppiren können, deren gegenseitige Beziehungen eben durch die Stammreihe ausgedrückt sind. Ich erinnere z. B. an die Reihe des Propyls. Das Propylchlorid $\mathrm{C_3H_7Cl}$ enthält das Propyl mit einem Chlor verbunden, und es vertritt in der That

*) Diese Annalen CV, 271. In Bezug hierauf bemerke ich noch, dafs Strecker inzwischen, Seite 306 desselben Bandes, den experimentellen Nachweis für die Unrichtigkeit der Ansichten Merck's über die Stibäthylverbindungen geliefert hat, wodurch die an der angezogenen Stelle ausgesprochene Vermuthung bestätigt wird.

**) Die folgenden Betrachtungen sind schon in dem eben angeführten Aufsatze Seite 275 in Kurzem mitgetheilt worden.

auch in den daraus abgeleiteten Verbindungen, z. B. Propylalkohol, nur ein Atom Wasserstoff. Das folgende Glied $C_3H_6Cl_2$ liefert das zweiatomige Radical C_3H_6, den im Propylglycol enthaltenen Kohlenwasserstoff, und durch weitere Vertretung eines Wasserstoffs durch Chlor entsteht das Trichlorhydrin, in dem das dreibasische Radical des Glycerins C_3H_5 enthalten ist. Dieser Kohlenwasserstoff tritt in dem Allylchlorid C_3H_5Cl auch noch mit nur einem Atom Chlor verbunden auf und bildet den Ausgangspunkt für die Allylverbindungen.

Ganz dieselben Beziehungen lassen sich nun auch in unserer Arsenreihe verfolgen. Der Rest des Arsentetramethyliumchlorids vertritt in dem Oxydhydrate einen Wasserstoff, das Arsentrimethyl ist zweibasisch, das Kakodyl verhält sich in den einfachen Verbindungen desselben wie ein einatomiges Radical, in der Kakodylsäure ist es dagegen, wie wir oben gezeigt haben, dreibasisch, und wir haben hier zwei ebenso neben einander laufende Reihen, wie beim Allyl und Glycerin.

$As(\overset{\prime}{C}H_3)_4 . Cl$	$\overset{\prime}{C_3H_7} . Cl$
$As(\overset{\prime\prime}{C}H_3)_3 . Cl_2$	$\overset{\prime\prime}{C_3H_6} . Cl_2$
$As(\overset{\prime\prime\prime}{C}H_3)_2 . Cl_3$	$\overset{\prime\prime\prime}{C_3H_5} . Cl_3$
$As(\overset{\prime}{C}H_3)_2 . Cl$	$\overset{\prime}{C_3H_5} . Cl.$

Um diese Parallele vollständig zu machen, fehlt nur noch der Nachweis, dafs die Verbindungen, die sich vom Arsenmonomethylchlorid ableiten, ein zweiatomiges Radical besitzen, und dafs Körper existiren, die einen Zusammenhang zeigen mit dem vieratomigen Rest des Arsenmonomethyltetrachlorids. Das Folgende ist dazu bestimmt, diesen Nachweis zu liefern.

§ 10. *Arsenmonomethylverbindungen.*

Zur Darstellung des Arsenmonomethylchlorids, das den Ausgangspunkt für alle anderen Verbindungen liefert und dessen Bildung und Eigenschaften schon im § 6 besprochen sind, eignet sich vorzüglich die aus Kakodylsäure. Wenn man so verfährt, wie es gegen Ende des § 5 beschrieben worden und dabei die Salzsäure nicht spart, so erhält man das Product gleich von solcher Reinheit, dafs man es ohne weitere Destillation verarbeiten kann. Die Chlorwasserstoffsäure von 4 Theilen Kochsalz reicht für 1 Theil Kakodylsäure aus, wenigstens bei einigermafsen bedeutenderen Mengen.

Arsenmonomethylsulfid.

Leitet man Schwefelwasserstoff zu Arsenmonomethylchlorid, das sich unter Wasser befindet, so scheidet sich ohne den geringsten Absatz von Schwefel eine farblose, halbflüssige und zähe Masse aus, die nach einiger Zeit erstarrt und das Arsenmonomethylsulfid darstellt. Im Wasser ist nichts enthalten als Chlorwasserstoffsäure und die Reaction hat demnach folgendermafsen stattgefunden :

$$As(CH_3)Cl_2 + H_2S = As(CH_3)S + 2\ HCl.$$

Man löst nun die ausgeschiedene Substanz in einer Mischung von Alkohol und Schwefelkohlenstoff, aus der sie sich beim schnellen Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs in glänzenden Blättchen, oder beim langsamen in kleinen Säulen abscheidet. Sollte durch Zersetzung des Schwefelwasserstoffs an der Luft etwas Schwefel beigemengt sein, so kann man auch mit reinem, bis zum Kochen erhitzten Alkohol ausziehen, wo dann beim Erkalten das Sulfid sich ebenfalls in Blättchen abscheidet. Das letztere Verfahren erfordert jedoch ziemlich grofse Mengen von Alkohol, da das Sulfid in diesem nicht sehr löslich ist.

Die Verbrennung des Sulfids geschah mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kalirohre, wie überhaupt bei allen noch mitzutheilenden Analysen, und es ist diesem Umstande zuzuschreiben, wenn der Kohlenstoffgehalt durchgängig etwas höher gefunden worden ist, als es ohne diese Vorsichtsmafsregel zu geschehen pflegt. Die Schwefelbestimmung wurde nach Russel mit Quecksilberoxyd und Soda ausgeführt und bietet nach dieser Methode eben so wie die Arsenikbestimmung nicht die geringsten Schwierigkeiten dar, während das Sulfid mit chlorsaurem Kali selbst bei bedeutendem Sodazusatz leicht Anlafs zu furchtbaren Explosionen giebt. Zur Ermittelung des Arsenikgehaltes wurde das arsensaure Natron zuerst mit schwefliger Säure behandelt, dann das gelöste Quecksilber durch Schwefelammonium entfernt und schliefslich die auf dem gewöhnlichen Wege erhaltene arsensaure Ammoniak-Magnesia im Wasserbade bei 100° getrocknet.

I. 0,4673 Grm. Substanz gaben 0,1715 Grm. Kohlensäure und 0,1081 Grm. Wasser.

II. 0,1358 Grm. Substanz gaben 0,2700 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,2214 Grm. arsensaure Ammoniak-Magnesia.

III. 0,4767 Grm. Substanz gaben 0,9271 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,7460 Grm. arsensaure Ammoniak-Magnesia.

	Berechnet	I.	II.	III.
1 Ꞓ	9,84	9,99	—	—
3 H	2,46	2,57	—	—
1 S	26,23	—	27,4	26,78
1 As	61,5	—	64,3	61,7

Das Arsenmonomethylsulfid, dessen Zusammensetzung $As(ꞒH_3)S$ demnach ebenso durch die Analyse wie durch die Entstehung desselben bestätigt wird, ist in Wasser unlöslich, in Weingeist, Alkohol und Aether ziemlich, in Schwefel-

kohlenstoff sehr leicht löslich. Aus dem letzteren kann es nicht wohl in Krystallen erhalten werden, da es in der Regel nach dem Verdunsten in Gestalt öliger Tropfen zurückbleibt, die bei Berührung sogleich oder von selbst nach längerer Zeit erstarren. Es schmilzt in reinem krystallisirtem Zustande bei etwa 110°, bleibt aber nach dem Erkalten oft noch lange flüssig. Das Sulfid wird beim Erhitzen zersetzt, indem sich Schwefelarsen bildet; an der Luft ist es unveränderlich und riecht schwach nach Asa foetida. Die alkoholische Lösung desselben zersetzt sich mit Silber-, Kupfer-, Blei-, Platin- und Quecksilberoxydulsalzen unter Bildung von Schwefelmetallen und giebt mit Sublimat eine weifse Trübung.

Die Bildung des Arsenmonomethylsulfids aus dem Chloride durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff schien nun auch in der Stickstoffreihe den Weg zur Darstellung einer entsprechenden Verbindung zu öffnen. Aber die Reaction nahm hier einen anderen Verlauf. Als Schwefelwasserstoff zu Bichloräthylamin, das sich unter Wasser befand, geleitet wurde, schied sich Schwefel ab und die Flüssigkeit enthielt salzsaures Aethylamin :

$$N(\text{Є}_2H_5)Cl_2 + 2\ H_2\text{Ѕ} = N(\text{Є}_2H_5)H_3Cl + HCl + 2\ \text{Ѕ}.$$

Man sieht, der Rest des Bichloräthylamins hat sich gerade auf die entgegengesetzte Seite des Schwefelwasserstoffs geworfen, wie das Arsenmonomethyl, offenbar wohl durch die grofse Tendenz des Stickstoffs veranlafst, eine Ammoniakverbindung zu erzeugen. Und es ist diefs ein interessantes Beispiel, wie ein und dieselbe Reaction bei zwei äquivalenten Elementen durch ihre Individualität modificirt und geradezu umgekehrt werden kann.

Arsenmonomethyloxyd.

Da man das Kakodyloxyd sehr leicht durch Zersetzung des Chlorkakodyls mit Kalilauge und Destillation im Zustande

höchster Reinheit erhalten kann*), so versuchte ich auch das Arsenmonomethyloxyd auf diesem Wege darzustellen.

Die Zersetzung des Arsenmonomethylchlorids findet unter bedeutend gröfserer Wärmeentwickelung statt, wie die des Chlorkakodyls. Aber bei der Destillation geht kein Oel, sondern nur Wasser über, das einen schwachen Geruch nach Kakodyl besitzt. Gegen Ende der Operation erscheinen jedoch noch einige Oeltropfen, die unter den bekannten

---

*) Ich hatte in der Erwartung, vielleicht den Alkohol des Kakodyls zu erhalten, die Zersetzung des Chlorkakodyls mit Kalihydrat untersucht. Bringt man zu Chlorkakodyl, das sich unter Wasser befindet, Kalilauge, so wird sogleich unter ziemlich starker Wärmeentwickelung Chlorkalium gefällt. Bei der Destillation geht ein Oel mit den Wasserdämpfen über, das in mit Kohlensäure gefüllten Gefäfsen getrocknet und rectificirt wurde. Die Verbrennung ergab folgende Zahlen :

0,3138 Grm. Substanz gaben 0,2472 Grm. Kohlensäure und 0,1575 Grm. Wasser.

	Berechnet	Gefunden
4 Ɇ	21,24	21,48
12 H	5,31	5,58
2 As	—	—
1 Ɵ	—	—

Es entsteht also bei dieser Reaction nicht der Alkohol, sondern gleich das Oxyd des Kakodyls, und zwar ist diefs der beste Weg, sich letzteres im Zustande höchster Reinheit zu verschaffen, da die Analyse genauer mit der Berechnung stimmt, als irgend eine bisher angestellte. Das so dargestellte Kakodyloxyd ist eine farblose, *nicht* an der Luft rauchende und leicht bewegliche Flüssigkeit, die einen unerträglich durchdringenden und die Augen angreifenden Geruch besitzt. Es stimmt in allen Eigenschaften mit dem von Bunsen Parakakodyloxyd genannten und als isomer mit dem Alkarsin (dem rectificirten Rohproduct bei der ersten Darstellung) betrachteten Körper überein. Die Verschiedenheit dieser beiden letzteren Substanzen beruht, wie Bunsen anfangs geglaubt hatte, in der That auf einem Gehalte vom Radical Kakodyl im Alkarsin, der sich auch durch die Reduction von Sublimat zu metallischem Quecksilber, selbst bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure, zu erkennen giebt, da das reine Oxyd diefs zu thun nicht im Stande ist.

Vorsichtsmafsregeln in mit Kohlensäure gefüllten Gefäfsen getrocknet und gereinigt wurden. Das Resultat der Analyse zeigt, dafs diese Substanz Kakodyloxyd war.

0,3237 Grm. Substanz gaben 0,2554 Grm. Kohlensäure und 0,1632 Grm. Wasser.

	Berechnet	Gefunden
4 G	21,24	21,20
12 H	5,31	4,98
2 As	—	—
1 Θ	—	—

Die Entstehung einer Kakodyl- aus einer Arsenmonomethylverbindung wird weiter unten ihre Erklärung finden. Als nun versucht wurde, aus der wässerigen Flüssigkeit durch Chlorcalciumzusatz die etwa darin enthaltene Substanz auszuscheiden, erstarrte die ganze Masse.

Ich schlug daher einen anderen Weg ein. Das Chlorid wurde unter Wasser mit kohlensaurem Kali gesättigt und dann noch ein Ueberschufs des letzteren hinzugefügt. Die hierbei entweichende Kohlensäure nimmt immer etwas Chlorid mit sich, und man mufs daher diese Operation in einem Luftzuge vornehmen, wenn man sich nicht den unangenehmsten Zufällen aussetzen will.

Die Masse wurde dann mit absolutem Alkohol extrahirt und dieser im Wasserbade und im Kohlensäurestrom abdestillirt. Als aller Alkohol entfernt war, bekleidete sich das Kühlrohr mit Eisblumen ähnlichen Krystallen und in der Retorte blieb eine ölige Flüssigkeit, die bald erstarrte. Darauf zog man den Inhalt derselben mit Schwefelkohlenstoff aus, der Chlorkalium und alle Unreinlichkeiten zurückliefs.

Die vollkommen farblose Flüssigkeit setzte beim freiwilligen Verdunsten grofse würfelförmige Krystalle ab, die nicht regulär sind. Leider wurden diese gleich nach dem Herausnehmen aus der Mutterlauge matt und verwandelten

sich bald in eine weifse porcellanartige Masse, so dafs die Messung der Winkel unmöglich war. Diese moleculare Umänderung tritt übrigens nicht bei allen Krystallisationen ein. Es wurden oft Krystalle erhalten, die glänzend und durchsichtig blieben, aber immer so undeutlich ausgebildet waren, dafs es nicht möglich war, ihre Krystallform zu erkennen. Zur Analyse wurden die zerriebenen Krystalle unter der Luftpumpe getrocknet.

I. 0,4372 Grm. Substanz gaben 0,1858 Grm. Kohlensäure und 0,1149 Grm. Wasser.

II. 0,3581 Grm. Substanz gaben 0,6150 Grm. arsensaure Ammoniak-Magnesia.

	Berechnet	I.	II.
1 Ɛ	11,32	11,59	—
3 H	2,83	2,92	—
1 As	70,7	—	67,7
1 Θ	—	—	—

Diese Substanz ist also wirklich das Oxyd des Arsenmonomethyls und seine Entstehung ist folgendermafsen zu denken:

$$As(ƐH_3)Cl_2 + 2\ KHΘ = As(ƐH_3)Θ + 2\ KCl + H_2Θ$$

Arsenmonomethylchlorid Arsenmonomethyloxyd.

Das Arsenmonomethyloxyd besitzt ein sehr hohes spec. Gewicht, ist an der Luft unveränderlich und von starkem Geruch nach Asa foetida. Die glänzend gebliebenen Krystalle zeigen Wachsglanz und sind leicht zerreibbar. In kaltem Wasser löst es sich langsam aber reichlich, in heifsem Wasser, in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich. Es schmilzt bei 95° und besitzt auch die Eigenschaft, nach dem Erkalten noch flüssig zu bleiben, jedoch nicht in so hohem Grade wie das Sulfid. Für sich ist es nicht unzersetzt destillirbar und die entwickelten Dämpfe explodiren mit Luft gemengt, es verflüchtigt sich aber etwas mit Wasser- und Alkoholdämpfen. Bei der Destillation mit Kalihydrat

zerfällt es grofsentheils in arsenige Säure und Kakodyloxyd nach der Gleichung :

$$4\ As(\mathrm{CH_3})\mathrm{O} = As_2\mathrm{O}_3 + As_2(\mathrm{CH_3})_4\mathrm{O}.$$

Die Lösung reagirt nicht auf Pflanzenfarben, jedoch scheint die Substanz eher schwach basische, als saure Eigenschaften zu besitzen, da sie keine Verbindung mit Baryt eingeht und sich leicht in Säuren löst. Das Arsenmonomethyloxyd steht offenbar allen seinen Eigenschaften nach in der Mitte zwischen der arsenigen Säure und dem Kakodyloxyd, und das Weifswerden der Krystalle erinnert auch an das Verhalten der glasigen arsenigen Säure. Chlorwasserstoff fällt aus einer concentrirten wässerigen Lösung das Chlorid in öligen Tropfen, eben so verhält sich Bromwasserstoffsäure; Jodwasserstoffsäure erzeugt einen gelben Niederschlag von Jodid, und Schwefelwasserstoff einen weifsen von Sulfid. Blausäure ist ohne Einwirkung auf das Oxyd. Von Salpetersäure, Quecksilberoxyd und Silberoxyd wird es in der Wärme leicht weiter oxydirt. Chlor, Brom und Jod geben in der Lösung desselben in Schwefelkohlenstoff Niederschläge, die sich leicht von selber zersetzen. Sublimat scheint keine Verbindung damit einzugehen.

Arsenmonomethyljodid.

Man stellt das Jodid am zweckmäfsigsten durch Zusatz eines Ueberschusses von Jodwasserstoffsäure zu einer alkoholischen Lösung des Oxyds dar, wozu man die noch Chlorkalium enthaltende unreine Lösung, welche man bei der Darstellung des letzteren erhält, mit Vortheil verwenden kann. Sollte sich ein Niederschlag gebildet haben, so setzt man noch so viel Alkohol hinzu, bis sich alles gelöst hat. Bei der freiwilligen Verdunstung scheiden sich dann zolllange, glänzend gelbe Nadeln des Jodids ab, die an der Luft unveränderlich sind, sich aber mit der Zeit zu verändern scheinen.

Ihre Zusammensetzung durch die Analyse festzustellen hielt ich für unnöthig, da sie aller Analogie nach nichts anderes sein kann als $As(CH_3)J_2$, und die Bildung der Substanz würde demnach folgendermafsen stattgefunden haben :

$$As(CH_3)O + 2\,HJ = As(CH_3)J_2 + H_2O.$$

Das Jodid schmilzt bei etwa 25° und bleibt oft noch lange nach dem Erkalten flüssig. Es ist ohne Geruch und über 200° ohne Zersetzung flüchtig. In Wasser ist es etwas löslich, in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff löst es sich leicht, weniger dagegen bei Gegenwart von Jodwasserstoffsäure. Chlorwasserstoff verwandelt es in Chlorid und Schwefelwasserstoff in Sulfid.

Arsenmonomethylsaurer Baryt.

Bringt man zu Arsenmonomethylchlorid, das sich unter Wasser befindet, frisch gefälltes Silberoxyd, so wird zuerst Chlorsilber gefällt und bei weiterem Zusatz färbt sich die Flüssigkeit unter Bildung von metallischem Silber veilchenblau. Man fügt dann noch so lange Silberoxyd hinzu, wie es reducirt wird, vermeidet aber sorgfältig einen einigermafsen grofsen Ueberschufs desselben. Die abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man nun mit Barythydrat, wobei zuerst ein weifser Niederschlag entsteht, der ein Doppelsalz von Silber und Baryt zu sein scheint. Nachdem dieses durch einen Ueberschufs von Baryt zersetzt ist, wird derselbe durch Kohlensäure wieder entfernt und die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Die zurückgebliebene Masse wird mit wenig Wasser aufgenommen und durch Weingeist gefällt. Es scheidet sich hierbei das neutrale Barytsalz der Arsenmonomethylsäure aus. Bei der Darstellung dieses Salzes, das der Ausgangspunkt für alle Verbindungen der Säure ist, kann man übrigens auch die Anwendung des Silberoxyds umgehen, wenn man das Arsenmonomethyloxyd dazu benutzt.

Zu diesem Zwecke wird die wässerige Lösung des letzteren (man kann auch mit Vortheil das alkoholische Destillat dazu nehmen, das bei der Darstellung des Oxydes erhalten wird und immer eine ziemlich bedeutende Menge desselben enthält) mit Quecksilberoxyd in der Wärme behandelt. Das hierbei gebildete Quecksilberoxydulsalz wird dann mit Barytwasser zersetzt, der Baryt im Ueberschufs durch Kohlensäure entfernt und die Flüssigkeit dann so weiter behandelt, wie es oben angegeben ist.

Das neutrale Barytsalz der Arsenmonomethylsäure wird aus der verdünnten wässerigen Lösung durch Weingeist in farblosen Nadeln ausgefällt, die 10 Aeq. Krystallwasser enthalten. 0,3290 Grm. derselben verloren nämlich bei 100° 0,0842 Grm. Wasser; diefs entspricht 25,6 pC., während die Berechnung 24,7 pC. verlangt. Die bei 100° getrocknete Substanz wurde nun der Analyse unterworfen.

I. 0,8516 Grm. Substanz gaben 0,1352 Grm. Kohlensäure und 0,1393 Grm. Wasser.

II. 0,4283 Grm. Substanz gaben 0,3560 Grm. schwefelsaure Baryterde.

III. 0,6500 Grm. Substanz gaben 0,5352 Grm. schwefelsauren Baryt.

IV. 0,5386 Grm. Substanz bei 120° getrocknet gaben 0,4450 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Berechnet	I.	II.	III.	IV.
1 C	4,36	4,33	—	—	—
3 H	1,09	1,82	—	—	—
2 Ba	49,8	—	48,86	48,4	48,56
1 As	—	—	—	—	—
3 O	—	—	—	—	—

Die schlechte Uebereinstimmung des gefundenen Wasserstoff- und Barytgehaltes mit der Berechnung scheint von einer theilweisen Zersetzung des Salzes herzurühren, da die

Lösung des getrockneten Salzes immer trübe ist. Dagegen stimmt die gleich anzuführende Analyse des Silbersalzes so genau mit der Theorie, dafs kein Zweifel über die Zusammensetzung der Säure stattfinden kann. Die Nadeln verwittern übrigens schon an der Luft und bilden dann eine dem Papier maché ähnliche Masse.

Beim Abdampfen einer concentrirten wässerigen Lösung des Salzes scheidet sich ein weifses Krystallmehl aus, das unter dem Mikroscope kleine rhombische Kryställchen zeigt. Diefs ist das wasserfreie Salz, und man kann dasselbe auch durch Fällung einer concentrirten wässerigen Lösung mit absolutem Alkohol erhalten. Bringt man den so erhaltenen Niederschlag mit dem Alkohol unter das Mikroscop, so bemerkt man, dafs nach einigen Minuten die rhombischen Krystalle verschwinden und lange Spiefse aus ihnen hervorwachsen, die genau dasselbe Ansehen haben, wie das Salz mit 10 Aeq. Wasser. Diese Erscheinung beruht offenbar auf einer Wasseranziehung, die durch den Alkohol vermittelt wird. Das Barytsalz ist in Alkohol absolut unlöslich und kann so von dem kakodylsauren Baryt getrennt werden, der in demselben ziemlich leicht löslich ist.

Arsenmonomethylsaures Silberoxyd.

Vermischt man wässerige Lösungen von dem neutralen arsenmonomethylsauren Baryt und neutralem salpetersaurem Silberoxyd, so fällt das entsprechende Silbersalz in kleinen Krystallen nieder, die einen ausgezeichneten Perlmutterglanz besitzen und kein Krystallwasser enthalten. Bei 100° wird es nicht zersetzt, aber stärker erhitzt zerfällt es unter ziemlich starker Verpuffung. Es ist an der Luft und im Lichte ziemlich beständig und schwärzt sich erst nach längerer Zeit. Die Arsenbestimmnng geschah bei dieser Substanz nicht mit Quecksilberoxyd in einem Verbrennungsrohre, sondern in

einem Tiegel mit salpetersaurem Kali und Soda, da der Sauerstoff ausreicht, um alles Organische zu verbrennen. Die Zusammensetzung ist nach der Formel :

$$As(ЄH_3)Ag_2Θ_3$$

berechnet und die Substanz im Wasserbade bei 100° getrocknet.

I. 0,4532 Grm. Substanz gaben 0,3675 Grm. Chlorsilber.

II. 0,8998 Grm. Substanz gaben 0,1130 Grm. Kohlensäure und 0,8655 Grm. Wasser.

III. 0,7104 Grm. Substanz gaben 0,3791 Grm. arsensaure Ammoniak-Magnesia.

	Berechnet	I.	II.	III.
1 Є	3,39	—	3,42	—
3 H	0,85	—	0,96	—
2 Ag	61,02	61,04	—	—
1 As	21,18	—	—	21,06
3 Θ	—	—	—	—

Arsenmonomethylsäure.

Die Säure wird aus dem Barytsalze durch genaues Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure gewonnen. Es ist diefs nicht ganz leicht, da die Flüssigkeit milchig bleibt, wenn nicht ein kleiner Ueberschufs von Schwefelsäure zugegen ist. Beim Eindampfen im Wasserbade erhält man eine blätterige Masse, die Aehnlichkeit mit gefälltem salpetersaurem Harnstoff zeigt. Dieselbe wird zur Reinigung in heifsem absolutem Alkohol gelöst, wo dann beim Erkalten die Säure in grofsen speerförmigen Blättern anschiefst, die aus kleinen dendritisch vereinigten Nadeln zusammengesetzt sind. Die Krystalle wurden unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet und verbrannt.

0,4639 Grm. Substanz gaben 0,1493 Grm. Kohlensäure und 0,1516 Grm. Wasser.

	Berechnet	Gefunden
1 C	8,57	8,77
5 H	3,57	3,63
1 As	—	—
3 O	—	—

Die Krystalle enthalten demnach kein Krystallwasser und haben die Zusammensetzung :

$$As(CH_3)H_2O_3.$$

Da in den beschriebenen Baryt- und Silbersalzen 2 At. Metall auf 1 At. Arsenik kommen, so kann über die zweibasische Natur der Säure kein Zweifel herrschen, und es wurde daher für überflüssig gehalten, saure Salze und Doppelsalze zu untersuchen, die man übrigens leicht erhalten kann.

Die Arsenmonomethylsäure ist eine starke Säure, treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen aus und besitzt einen rein sauren, angenehmen Geschmack. Sie ist in Wasser sehr leicht und auch in absolutem Alkohol viel leichter löslich als Kakodylsäure. Alle ihre Salze krystallisiren oder sind Niederschläge, und sie bildet auch ein Ammoniaksalz, was die Kakodylsäure bekanntlich nicht thut. An trockener Luft hält sich die freie Säure unverändert.

Das Arsenmonomethyloxyd steht in einer merkwürdigen Beziehung zu unserer Säure. Giebt man der letzteren nämlich die Formel :

$$\left.\begin{matrix} As(CH_3)O \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2,$$

so nimmt das Oxyd ihr gegenüber dieselbe Stelle ein, wie das Kohlenoxyd der Kohlensäure. Hiernach war zu erwarten, dafs das Oxyd sich eben so wie das Kohlenoxyd zu 2 Cl addiren würde, um eine dem Phosgengas entsprechende Verbindung zu geben. Es wurde nun zu diesem Zwecke Chlor über eine Lösung des Oxyds in Schwefelkohlenstoff geleitet, und es schied sich in der That eine farblose, amorphe Masse

aus. Die Analyse derselben war zwar unmöglich, da sie sich, noch ehe der Schwefelkohlenstoff verdampft war, schon in Methylchlorür und eine zähe, schaumige Masse zersetzte; indessen kann doch kaum ein Zweifel darüber sein, dafs sie wirklich die Zusammensetzung $As(\bar{C}H_3)\Theta Cl_2$ besitzt. Die zurückbleibende zähe Substanz mufs dann die Zusammensetzung $As\Theta Cl$ haben, d. h. ein Oxychlorid des Arsens sein. Aber auch dieser Körper besitzt ein eben so vergängliches Dasein. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verräth ein fortwährendes Entweichen von Chlorarsendämpfen die beginnende Zersetzung, und bei gelinder Wärme zerfällt das Oxychlorid völlig in Chlorarsen und arsenige Säure :

$$3\ As\Theta Cl = AsCl_3 + As_2\Theta_3.$$

Die Arsenmonomethylsäure läfst sich übrigens noch von einer andern Seite betrachten, wenn wir sie mit dem eben besprochenen, leicht zersetzbaren Oxychloride und dem Arsenmonomethyltetrachloride in Zusammenhang bringen. Wenn man nämlich das Monomethyl im Tetrachloride als vierbasisches Radical betrachtet, so kann man es auch mit vollem Rechte in der Säure thun, die dann dem Typus „drei Wasser" angehören würde, die durch das vieratomige Monomethyl zusammengehalten werden.

Typus :	
$4\ HCl$	$As(\overset{''''}{\bar{C}H_3})Cl_4.$
$\left.\begin{matrix} H_2\Theta \\ H_2Cl_2 \end{matrix}\right\}$	$As(\overset{''''}{\bar{C}H_3})\Theta Cl_2.$
$\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\Theta \\ H_2\Theta \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\Theta \end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix} As(\overset{''''}{\bar{C}H_3}) \\ H_2 \end{matrix}\right\}\Theta_3.$

Es hat diefs dieselbe Bewandnifs, wie mit den verschiedenen Betrachtungsweisen der Essigsäure. Eben so wie man bei der letzteren Substanz die Annahme des einatomigen

Radicals Acetyl C_2H_3O darauf stützt, dafs durch Chlorphosphor nur die Hälfte des Sauerstoffs durch Chlor vertreten werden kann, und wie man andererseits aus dem Acetonitril, welches das dreibasische Radical C_2H_3 enthält, die Essigsäure regeneriren kann, so ist es auch eben so gut möglich, aus dem Oxychloride des Monomethyls durch Einwirkung von Wasser Arsenmonomethylsäure zu erhalten, wie aus dem Tetrachloride.

Versuche, die Schischkoff und Rosing*) über die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Benzoylchlorür gemacht haben, machen es übrigens wahrscheinlich, dafs man auch bei den einbasischen organischen Säuren allen Sauerstoff durch Chlor zu vertreten im Stande ist, so dafs man also Trichloride der Kohlenwasserstoffe C_7H_5 und C_2H_3 erhalten würde, die in unserer zweibasischen Reihe in dem Tetrachloride ihr Analogon fänden.

Und somit hätten wir denn den Beweis geliefert, dafs das Arsenmonomethyl in den Verbindungen desselben, die sich vom Bichloride ableiten, die Stelle von zwei H vertritt, und dafs es aufserdem eine Reihe von Substanzen giebt, in denen dasselbe Radical die doppelte Basicität besitzt.

$$As\overset{''}{C}H_3 \,.\, Cl_2 \qquad As\overset{''''}{C}H_3 \,.\, Cl_4$$

$$As\overset{''}{C}H_3 \,.\, J_2 \qquad \left.\begin{matrix} As\overset{''''}{C}H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_3 .$$

$$As\overset{''}{C}H_3 \,.\, O$$

$$As\overset{''}{C}H_3 \,.\, S.$$

Wir sind also in der Reihe der Arsenmethylverbindungen zwei Paaren ähnlich neben einander herlaufender Reihen begegnet, wie wir sie vom Allyl und Glycerin kennen, und haben in der Kakodyl- und Arsenmonomethylgruppe densel-

*) Compt. rend. XLVI, 367.

ben Wechsel der Basicität des nämlichen Radicals beobachtet, der jenem Kohlenwasserstoffe eigenthümlich ist.

Dieses setzt uns nun in den Stand, alle Verbindungen des Arsens mit dem Methyle unter einem Gesichtspunkte aufzufassen und ihre gegenseitigen Beziehungen in folgender Weise darzustellen :

„Aus jedem Gliede der Stammreihe (der Reihe der Chloride) lassen sich einander parallel laufende Reihen von Verbindungen ableiten, die durch ein Radical zusammengehalten werden, dessen Basicität ausgedrückt wird durch die Anzahl der Chloratome, mit denen dasselbe in der Stammreihe verbunden war.“

Berechnung des specifischen Gewichts von in den flüssigen Zustand übergeführten Gasen und starren Körpern;

von Dr. *Hugo Schiff* in Bern.

Wenn zwischen der stofflichen Natur einer Substanz und den physikalischen Eigenschaften derselben wirklich ein inniger gesetzmäfsiger Zusammenhang stattfindet, so mufs sich für diese Gesetzmäfsigkeit auch ein Ausdruck in Zahlen finden lassen. Ein solcher inniger Zusammenhang findet aber statt zwischen dem specifische Gewicht einer Lösung und der Menge der in Lösung befindlichen Substanz, und wir können nun die Frage aufwerfen : Welches ist, vorerst für jede einzelne Substanz, der Ausdruck für den Zusammenhang zwischen dem spec. Gewicht und dem Procentgehalt an gelöster Substanz?

Die Antwort auf diese sowohl practisch als theoretisch interessante Frage läfst sich nicht a priori geben; wir müssen, wie überall in den Naturwissenschaften, vom Experimente ausgehen und also für jeden besonderen Fall das spec. Gewicht einiger Lösungen von verschiedener Stärke bestimmen. Wir können uns dann die Procentgehalte als Abscissen, die bestimmten spec. Gewichte als Ordinaten aufgetragen denken, und wir stellen nun die Frage: Nach welchem in Zahlen ausgedrückten Gesetze können wir den Weg der parabolischen Linie zwischen den empirisch bestimmten Punkten finden?

Würde für eine gewisse Zunahme an gelöster Substanz jedesmal eine proportionale Zunahme oder Abnahme des spec. Gewichts der Lösung erfolgen, so würden wir die Relation zwischen dem spec. Gewicht D und dem Procentgehalt p in einem Ausdruck von der allgemeinen Form:

$$D = a \pm bp$$

darstellen können, worin a und b durch den Versuch zu bestimmende Constanten bedeuten. In der bei weitem gröfsten Anzahl der Fälle wird sich indessen das Gesetz nicht in so einfacher Form geben lassen, wohl aber läfst sich dasselbe in einem nach den Potenzen des Procentgehalts geordneten Ausdruck von der allgemeinen Form:

$$D = a \pm bp \pm cp^2 \pm dp^3 \pm \ldots\ldots$$

darstellen, und nachdem wir die Constanten a, b, c, d..... durch den Versuch bestimmt haben, sind wir im Stande, aus dem bekannten Gehalt an gelöster Substanz das spec. Gewicht der Lösung zu berechnen.

Von Lösungen flüssiger Substanzen berechnet sich beispielsweise aus der von Mohr (diese Annalen XXXI, 284) gegebenen Tabelle über den Gehalt der wässerigen Essigsäure an Eisessig die Formel:

$$1)\quad D = 1 + 0{,}001465\,p - 0{,}000013\,p^2 - 0{,}000000047\,p^3.$$

Wir können nun mittelst dieser Formel das spec. Gewicht der 100procentigen Essigsäurelösung, das ist des flüssigen Eisessigs, berechnen und wir finden dasselbe zu 1,0635, übereinstimmend mit den Angaben verschiedener Autoren.

Nach den von Lowitz für den Alkohol gegebenen Zahlen berechnete ich die Formel :

$$2) \quad D = 1 - 0{,}00128\, p - 0{,}0000076\, p^2,$$

nach welcher sich das spec. Gewicht des absoluten Alkohols zu 0,796 ergiebt, also ebenfalls mit den verschiedenen Angaben übereinstimmend.

Die Bestimmung des spec. Gewichts von zu Flüssigkeiten comprimirten Gasen und von geschmolzenen starren Körpern bietet bekanntlich manche Schwierigkeit dar und ist in vielen Fällen ganz unausführbar. Bei Lösungen von gasförmigen und starren Körpern könnte nun die Bestimmung des in Zahlen ausgedrückten Zusammenhangs zwischen dem spec. Gewicht der Lösung und der Stärke derselben ein gröfseres Interesse gewinnen.

Die chemische Atomtheorie betrachtet bekanntlich die Lösungen als Nebeneinanderlagerungen von Atomen des Lösungsmittels und Atomen der gelösten Substanz; sie nimmt an, in der Lösung befinde sich der gelöste Stoff substanziell unverändert und nur in unendlich feiner Vertheilung. Wenn durch rasches Verdunsten von Lösungen vorzugsweise mancher organischer Stoffe, z. B. von Harzsäuren, Zucker, Fetten, Naphtalinverbindungen u. s. w. dickflüssige Rückstände erhalten werden, die erst später krystallinisch werden, so nimmt die Atomtheorie an, diese Körper seien durch das Abdampfen verändert worden, in eine andere Modification übergegangen, während doch gerade beim raschen Verdunsten z. B. ätherischer Fettlösungen, der gelösten Substanz in gleicher Zeit mehr Wärme entzogen wird und sie daher um so eher im festen Zustande zurückbleiben sollte.

Wird in der Wärme abgedampft, so wird die Veränderung, wie es auch in vielen Fällen sein mag, dem Einflufs der Wärme zugeschrieben; man kann aber auch annehmen, dafs — wie es auch wahrscheinlicher ist — der gelöste Stoff in jeder Lösung schon substanziell verändert enthalten ist, dafs in der für den gewöhnlichen Verstand völlig homogenen Lösung nicht heterogene Theilchen neben einander liegen, sondern dafs die gelöste Substanz, zu Gunsten des Lösungsmittels in den flüssigen Zustand übergegangen, mit dieser eine Flüssigkeit bilde, welche im kleinsten Raume die beiden Substanzen in demselben Verhältnifs enthält, wie in der ganzen Lösung. Von dieser Ansicht über die Natur der Lösungen ausgehend ist eine 100procentige Lösung eine solche, welche in 100 Gewichtstheilen 100 Th. der flüssigen Substanz enthält, d. h. eine solche Lösung ist die reine Substanz im flüssigen Zustande. Kennen wir nun ein in Zahlen ausgedrücktes Gesetz für den Zusammenhang zwischen dem spec. Gewicht und der Stärke der Lösung, so können wir hiermit das spec. Gewicht von Lösungen verschiedener Stärke sowohl als auch dasjenige der flüssigen Substanz berechnen, und wir können alsdann vergleichen, ob das auf diese Weise berechnete spec. Gewicht mit dem für das comprimirte Gas oder den geschmolzenen starren Körper gefundenen Werth übereinkommt. Ich erinnere hier nur daran, welche Wichtigkeit diefs für die Vergleichung der relativen Raumerfüllung starrer Verbindungen und die hieran sich knüpfenden Untersuchungen haben könnte. Allerdings ist hier einzuwenden, dafs die Gültigkeit unserer Formel an gewisse Grenzen gebunden ist; wir haben indessen in unserem Falle keine Ursache, anzunehmen, dafs das Gesetz der Reihe eine plötzliche Aenderung erlitte, und wir dürfen daher unsere Formeln ohne bedeutenden Fehler noch etwas über diese Grenze hinaus gebrauchen. Sind wir im Stande, die

spec. Gewichte der flüssigen Substanzen annähernd auf zwei Decimalen zu berechnen, so möchte diefs in vielen Fällen schon genügen; ist ja die dritte Decimale doch häufig sehr problematisch und die vierte steht oft nur des Decorums wegen da. Erlauben es die vorhandenen Grundwerthe, so thut man am besten, für mehrmals je vier Grundwerthe von verschiedenen Intervallen mehrere viergliedrige Formeln zu entwickeln und diese alsdann zu combiniren. Man erhält damit Formeln, welche öfters für die vorhandenen Werthe weniger gut passende Zahlen berechnen lassen, welche aber, als einer gröfseren Anzahl von Grundwerthen entnommen, das allgemeine Gesetz der Reihe besser ausdrücken und daher in weiteren Grenzen zu gebrauchen sein dürften.

Von Lösungen gasförmiger Körper führe ich hier die Ammoniakflüssigkeit und die wässerige Salzsäure auf; die schweflige Säure werden wir weiter unten in den Kreis unserer Betrachtungen ziehen.

Aus der von Carius (diese Annalen XCIV, 129) gegebenen Tabelle für Ammoniakflüssigkeit verschiedener Stärke berechnet sich die Formel :

$$3) \quad D = 1 - 0{,}0044\,p + 0{,}000033\,p^2.$$

Ferner durch Combination mehrerer viergliederigen Formeln :

$$4) \quad D = 0{,}9976 - 0{,}003823\,p - 0{,}00000019\,p^2 + 0{,}000000166\,p^3.$$

Die Formel 3 giebt für den von Carius gewählten Intervall bessere Werthe als Formel 4, hingegen scheint letztere dem allgemeinen Gesetz der Reihe besser zu genügen. Mittelst Formel 3 berechnet sich das spec. Gewicht der 100procentigen Lösung, also des zur Flüssigkeit comprimirten Ammoniakgases, zu 0,89; Formel 4 giebt den Werth 0,779; Faraday hat das spec. Gewicht aber zu 0,76 gefunden.

Nach den Angaben von Ure (Handwörterb. der pract. Chem., 99) berechnete ich für Salzsäurelösungen die Formel :

$$5) \quad D = 1 + 0{,}0049\,p + 0{,}000011\,p^2,$$

welche das spec. Gewicht der tropfbaren Säure zu 1,501 ergiebt. In einer späteren Abhandlung wird sich zeigen, dafs die hieraus berechnete relative Raumerfüllung mit derjenigen anderer Chloride genügend übereinstimmt.

Für die wässerige Salzsäure vom Siedepunkte 110 bis 112° wird die Zusammensetzung $HCl + 8 H_2O$ und das spec. Gewicht 1,104 angegeben; letzteres würde nach der Formel 5 1,100 betragen.

Wir können hier ferner eine Angabe von Thomson controliren, wonach 1 Volum Wasser von 10° mit 418 Vol. Salzsäuregas 1,34 Vol. einer wässerigen Salzsäure bilde: 418 CC. von 10° betragen bei 0° . . . . 403,2 CC.

Da ein Liter Salzsäuregas 1,63153 Grm. wiegt, so erhalten wir für 403,2 CC. . . . . . . 0,657833 Grm.

1 CC. Wasser von 10° wiegt . . . . 0,999753 „

Gewicht der wässerigen Salzsäure . . 1,657586 Grm.

Procentgehalt an Säure . . . . 39,686.

Spec. Gewicht nach Formel 5 . . . 1,1952.

1,657586 Grm. entsprechen demnach . 1,387 CC.

Die Differenz zwischen Berechnung und Beobachtung beträgt 3,507 pC. Aus Thomson's Angabe würde sich das spec. Gewicht 1,237 ergeben, welches nach Formel 5 einer Säure von 44 pC. zukommt.

Unter der Annahme, dafs bei der Brom- und Jodwasserstoffsäure die Beziehung zwischen Stärke und spec. Gewicht eben so einfach sei, wie bei der Chlorwasserstoffsäure, berechnete ich aus der Angabe von Bineau, dafs die Säure $HBr + 5 H_2O$, von 48 pC. Säuregehalt, das spec. Gewicht 1,486 habe, das spec. Gewicht des comprimirten HBr-Gases zu etwa 2,00. — Die Angabe desselben Autors, dafs die Säure $HJ + 5^1/_2 H_2O$ das spec. Gewicht 1,700 besitze, führte mich für das verflüssigte HJ-Gas auf das spec. Gewicht 2,250. Wir werden später finden, dafs die hieraus berechneten spec. Volumina unter

einander dieselben Regelmäfsigkeiten zeigen, wie andere Chlor-, Brom- und Jodverbindungen; die spec. Volumina der beiden letzteren Säuren weichen indessen ziemlich von den spec. Volumen anderer Bromide und Jodide ab, so dafs die Regelmäfsigkeiten, welche die Säuren unter einander zeigen, auch wohl daher rühren können, dafs beide Berechnungen mit entsprechenden Fehlern behaftet sind; die angegebenen spec. Gewichte müssen jedenfalls als problematisch betrachtet werden.

Wir wollen es nun versuchen, von einigen starren Körpern die spec. Gewichte der 100procentigen Lösungen resp. der Substanz im flüssigen Zustand zu berechnen. Wir werden bei allen Körpern finden, dafs das spec. Gewicht für den flüssigen Zustand kleiner ist als für den starren; mit anderen Worten, dafs sie sich bei dieser Veränderung der Aggregatform ausdehnen. Zur Vergleichung füge ich jedesmal das für den starren Körper gefundene spec. Gewicht bei, und zwar, wo sich keine bedeutende Abweichung zeigt, meine eigene Bestimmung, im anderen Falle auch die betreffenden Varianten.

Das Gesetz der Abhängigkeit des spec. Gewichts der Kalilauge vom Procentgehalt an Kaliumoxyd (s. g. wasserfreiem Kali) fand ich mit Zugrundelegung der Angaben von Tünnermann und von Dalton:

$$6) \quad D = 1 + 0{,}00797\ p + 0{,}0001643\ p^2 - 0{,}000001\ p^3,$$

woraus sich für flüssiges Kali das spec. Gewicht 2,44 berechnet. Für starres Kali, aus Kalihydrat und Kalium dargestellt, fand Karsten ungefähr 2,656.

Aus denselben Angaben berechnete ich für Kalihydrat*):

---

*) Die Bezeichnung „Oxydhydrat", „Säurehydrat" steht mit der Ansicht, dafs in diesen Verbindungen nicht wasserfreie Substanz plus Wasser anzunehmen sei, nicht im Einklang, da man unter Hydrat eine Verbindung mit Wasser zu verstehen pflegt. Der Ansicht, dafs

7) $D = 1 + 0,00656\, p + 0,000127\, p^2 - 0,00000085\, p^3$.

Hiernach beträgt das spec. Gewicht der flüssigen Substanz 2,076; für die starre fand Dalton 2,100, Filhol 2,044.

Die Formel 7 giebt folgende Tabelle für das spec. Gewicht von Lösungen verschiedener Stärke*) :

p	D	p	D
5	1,036	40	1,411
10	1,077	45	1,475
15	1,124	50	1,539
20	1,175	55	1,604
25	1,230	60	1,667
30	1,288	65	1,729
35	1,349	70	1,790

Für die Relation zwischen dem Gehalt der Natronlauge an Natron und dem spec. Gewicht derselben fand ich mit Benutzung der Angaben von Dalton und von Tünnermann die Formel :

---

diese Verbindungen nur ersetzbaren Wasserstoff enthalten, besser anpassend, könnte man dieselben wie andere Wasserstoffverbindungen als Hydroverbindungen bezeichnen. Um aber bei einigen Säuren nicht mit vorhandenen Namen in Collision zu kommen, würden die s. g. Säurehydrate durch ein an das Radical anzuhängendes -at zu bezeichnen sein. Beispielsweise hätten wir :

HCl = Hydrochlorid und $HClO_3$ = Hydrochlorat.
H_2S = Hydrosulfuret » H_2SO_4 = Hydrosulfat.

Diese Namen sind kürzer und mit den Bezeichnungen der Salze als Chloride, Chlorate, Sulfate u. s. w. völlig in Einklang stehend. In seiner ersten Ausgabe der organischen Chemie bezeichnete Gerhardt die s. g. Säurehydrate durch vorgesetztes »Normal«, z. B. Normalacetat.

*) In Gmelin's Handbuch (5. Aufl., Bd. II, S. 13) finden sich bei Mittheilung der Dalton'schen Tabelle einige unrichtige Angaben: Für den Procentgehalt an

trockenem Kali		spec. Gewicht		
36,8	ist angegeben	2,20	statt	1,44
39,9	»	2,40	»	1,47.

8) $D = 1 + 0{,}0146\ p - 0{,}000024\ p^2 + 0{,}0000002\ p^3$,
woraus sich das spec. Gewicht des flüssigen Natrons zu 2,42 berechnet. Für die starre Substanz fand Karsten ungefähr 2,805.

Aus Formel 8 berechnet sich für Natronhydrat :

9) $D = 1 + 0{,}0118\ p - 0{,}00003\ p^2 + 0{,}0000002\ p^3$
und hieraus für die flüssige Substanz das spec. Gewicht 2,080. Für die starre Substanz fand Dalton 2,00 und Filhol 2,130.

Nach Formel 9 entsprechen den folgenden spec. Gewichten der Natronlauge die beigefügten Gehalte an Natronhydrat :

p	D	p	D
5	1,059	40	1,437
10	1,115	45	1,488
15	1,170	50	1,540
20	1,225	55	1,591
25	1,279	60	1,643
30	1,332	65	1,695
35	1,384	70	1,748

Eine Tabelle über das spec. Gewicht von Lösungen von Kaliumcarbonat verschiedener Stärke ist von Tünnermann gegeben worden und derselben entspricht die Formel :

10) $D = 1 + 0{,}00994\ p + 0{,}0000936\ p^2 - 0{,}000000753\ p^3$.
Hieraus berechnet sich für die flüssige Substanz 2,177; für die starre fanden Karsten ungefähr 2,2643; Filhol 2,267.

Tünnermann giebt ferner eine Tabelle über das spec. Gewicht von Sodalösungen verschiedener Stärke, und ich deducirte hieraus die Formel :

11) $D = 1 + 0{,}01139\ p + 0{,}00002\ p^2 + 0{,}0000001\ p^3$.

Das hiernach berechnete spec. Gewicht der flüssigen Substanz beträgt 2,439; für die starre Substanz fand Filhol 2,509 und ich 2,456.

Aus Formel 11 wurde für die krystallisirte Soda $Na_2CO_3 + 10\ H_2O$ die Formel :

12) $D = 1 + 0,00393\ p + 0,0000145\ p^2 - 0,0000001\ p^3$

und hieraus das spec. Gewicht 1,438 berechnet. Für die starre Substanz fand Haidinger 1,423; Playfair und Joule 1,454 und ich 1,475.

Nach Formel 12 erhalten wir folgende Tabelle für das spec. Gewicht von Sodalösungen bei verschiedenem Gehalt an 10fach-gewässertem Salz :

p	D	p	D
5	1,020	30	1,128
10	1,041	35	1,151
15	1,062	40	1,174
20	1,084	45	1,197
25	1,106	50	1,220

Das spec. Gewicht von Lösungen krystallisirten (7fach-gewässerten) Magnesiumsulfats hat Anthon bestimmt; ich berechnete daraus die Formel :

13) $D = 1 + 0,00482\ p + 0,000019\ p^2$,

welche das spec. Gewicht des flüssigen Salzes zu 1,672 ergiebt. Für das starre Salz fanden Mohs und Filhol 1,751; ich 1,685.

Aus der nach Anthon's Angaben für das wasserfreie Magnesiumsulfat berechneten Formel :

14) $D = 1 + 0,011\ p - 0,00003\ p^2 + 0,00000084\ p^3$

berechnet sich das spec. Gewicht des flüssigen Salzes zu 2,64. — Für die starre Substanz fand Karsten 2,607; Filhol 2,628 und ich 2,710.

Die folgende Tabelle über den Gehalt von Bittersalzlösungen an wasserfreiem Salz bei verschiedenem spec. Gewicht ist nach Formel 14 berechnet :

p	D	p	D
5	1,054	30	1,326
10	1,108	35	1,384
15	1,161	40	1,446
20	1,215	45	1,511
25	1,269	50	1,580

Nach einigen Angaben von Kremers und von Beilstein über das spec. Gewicht von Salpeterlösungen verschiedener Stärke berechnet sich die Formel :

15) $D = 1 + 0{,}00629\, p + 0{,}0000099\, p^2 + 0{,}0000003\, p^3$.

Spec. Gewicht der flüssigen Substanz berechnet : 2,028. Für die starre wurde gefunden 2,058 Kopp; 2,100 Schiff.

Die folgende Tabelle ist nach Formel 15 berechnet :

p	D	p	D
5	1,032	35	1,246
10	1,073	40	1,287
15	1,098	45	1,331
20	1,132	50	1,378
25	1,168	55	1,427
30	1,206	60	1,479

Den in Richter's Anfangsgründen der Stöchiometrie sich vorfindenden Angaben über das spec. Gewicht wässeriger Chlorcalciumlösungen entspricht der Formel :

16) $D = 1 + 0{,}00766\, p + 0{,}000051\, p^2$,

wonach das spec. Gewicht des flüssigen Chlorcalciums 2,276 betragen würde. Für das starre Salz fanden Karsten 2,0401; Boullay 2,214 bis 2,269; Filhol 2,240 und ich 2,205.

Die nach Richter's Daten für das krystallisirte Chlorcalcium $CaCl + 3\, H_2O$ berechnete Formel :

17) $D = 1 + 0{,}00366\, p + 0{,}000021\, p^2 - 0{,}00000009\, p^3$

giebt das spec. Gewicht des geschmolzenen Salzes zu 1,486; für das starre Salz fanden Kopp 1,612 und Filhol 1,635.

Nach Kopp's Untersuchung giebt 1 Volum starres Salz 1,118 Volum geschmolzener Substanz. Das spec. Gewicht dieser letzteren ergiebt sich hieraus nach Kopp zu 1,442 und nach Filhol zu 1,462.

Die Formeln der nun folgenden Salze sind nach einigen wenigen Angaben berechnet, welche Kremers (Pogg. Ann. XCV, 110 und XCVI, 39) von jedem derselben gegeben hat. Für das dreifach-gewässerte Chlorcalcium habe ich keine Tabelle über das spec. Gewicht von Lösungen verschiedener Stärke angegeben. Auch bei den folgenden Salzen werde ich es, mit Ausnahme einiger mir zur eigenen Untersuchung nicht zugänglichen Salze, unterlassen, da ich glaube, solche Tabellen erst dann aufstellen zu dürfen, wenn ich mich durch eigene Untersuchung von der Richtigkeit der Grundwerthe überzeugt habe. Einen Theil derselben gedenke ich noch im Laufe dieses Jahres mittheilen zu können. Im Folgenden bezieht sich „Berechnet" auf das spec. Gewicht der flüssigen und „Gefunden" auf das der starren Substanz.

Natriumnitrat (Natronsalpeter).

18) $D = 1 + 0{,}0066\,p + 0{,}000038\,p^2$.

Berechnet : 2,04.

Gefunden : 2,261 Playfair und Joule; 2,200 Schiff.

Strontiumnitrat.

19) $D = 1 + 0{,}008\,p + 0{,}000045\,p^2 + 0{,}00000048\,p^3$.

Berechnet : 2,73.

Gefunden : 2,810 Karsten.

Kaliumsulfat.

20) $D = 1 + 0{,}008\,p + 0{,}000025\,p^2 + 0{,}0000006\,p^3$.

Berechnet : 2,65.

Gefunden : 2,624 Karsten, Filhol; 2,655 Playfair und Joule, Schiff; 2,662 Kopp.

Natriumsulfat.

21) $D = 1 + 0{,}00485\,p + 0{,}0000562\,p^2 + 0{,}00000013\,p^3$.

Berechnet : 2,537.

Gefunden : 2,645 Thomson; 2,630 Karsten, Filhol.

Zehnfach-gewässertes Natriumsulfat (Glaubersalz).

22) $D = 1 + 0{,}004\ p + 0{,}00000066\ p^2$.

Berechnet : 1,466.

Gefunden : 1,520 Filhol; 1,469 Playfair und Joule.

Chlornatrium.

23) $D = 1 + 0{,}00703\ p + 0{,}000018\ p^2 + 0{,}000000231\ p^3$.

Berechnet : 2,114.

Gefunden : 2,240 Filhol; 2,148 Kopp, Schiff; 2,078 Karsten.

Zweifach-gewässertes Chlornatrium.

24) $D = 1 + 0{,}00437\ p + 0{,}0000079\ p^2 + 0{,}000000041\ p^3$.

Berechnet : 1,557.

Bromnatrium.

25) $D = 1 + 0{,}00762\ p + 0{,}000059\ p^2 + 0{,}0000006\ p^3$.

Berechnet : 2,952.

Folgende Tabelle ist nach Formel 25 berechnet :

p	D	p	D
5	1,040	30	1,298
10	1,083	35	1,365
15	1,130	40	1,438
20	1,181	45	1,518
25	1,237		

Zweifach-gewässertes Bromnatrium.

26) $D = 1 + 0{,}00522\ p + 0{,}00003\ p^2 + 0{,}000000175\ p^3$.

Berechnet : 1,997.

Chlorkalium.

27) $D = 1 + 0{,}0063\ p + 0{,}0000255\ p^2$.

Berechnet : 1,885.

Gefunden : 1,915 Karsten; 1,945 Kopp; 1,978 Playfair und Joule; 1,994 Filhol.

Bromkalium.

28) $D = 1 + 0{,}00725\ p + 0{,}000022\ p^2 + 0{,}0000004\ p^3$.

Berechnet : 2,345.

Gefunden : 2,415 Karsten.

p	D	p	D
5	1,037	25	1,201
10	1,075	30	1,248
15	1,115	35	1,298
20	1,157	40	1,351

Jodkalium.

29) $D = 1 + 0{,}0071\ p + 0{,}00006\ p^2 + 0{,}000000425\ p^3$.

Berechnet : 2,735.

Gefunden : 2,908 Karsten; 3,091 Boullay; 2,847 Schiff.

In der folgenden Zusammenstellung bemerken wir bei denjenigen Fällen, wo wir die für die flüssige Substanz berechneten und gefundenen Werthe vergleichen können, nahe Uebereinstimmung; eine solche scheint auch bei einem gröfseren Theil der übrigen Fälle stattzuhaben; bei einigen indessen mufs der berechnete Werth als sehr zweifelhaft betrachtet werden. Ob diefs an den Grundwerthen liegt, von denen ich ausgegangen bin, werden fernere Untersuchungen lehren.

Die Bestimmung des Gehaltes an gelöster Substanz geschieht gewöhnlich mittelst Eindampfen und Wägen des Rückstands. Bei dieser Methode sind in dem Efflorescіren, dem Spritzen bei den concentrirter gewordenen Lösungen, dem Zerbersten der Masse beim Austrocknen (Verknistern) und in dem Trocknen selbst eine Reihe von Fehlerquellen gegeben. Man sollte daher die Bestimmung des Löslichkeitsverhältnisses wo möglich nach der chemisch-analytischen Methode ausführen; wenn man, wie diefs in vielen Fällen möglich ist, eine Titrirmethode anwendet, so kann man

aufserdem noch eine schnellere Ausführung des einzelnen Versuchs erzielen *).

Es folgt hier nun die Zusammenstellung der im Früheren erhaltenen Resultate :

Nr. der Formel	Namen	Zusammensetzung	Sp.Gw. für die flüssige Subst. *berechnet*	*Gefundenes* spec. Gew. für *die flüssige* Substanz	*die starre* Substanz
1)	Essigsäure	$C_2H_4O_2$	1,0635	1,063-1,080	1,100
2)	Alkohol	C_2H_6O	0,796	0,793-0,799	—
4)	Ammoniak	NH_3	0,779	0,76	—
5)	Salzsäure	HCl	1,501	—	—
6)	Kali	Ka_2O	2,44	—	2,656 ungefähr
7)	Hydrokali	KaHO	2,076	—	2,044-2,100
8)	Natron	Na_2O	2,42	—	2,805 ungefähr
9)	Hydronatron	NaHO	2,080	—	2,0-2,130
10)	Kaliumcarbonat	CKa_2O_3	2,177	—	2,265
11)	Natriumcarbonat	CNa_2O_3	2,439	—	2,439-2,509
12)	„ 10f.-gew.	$CNa_2O_3 + 10 H_2O$	1,438	—	1,423-1,475
13)	Magnesiumsulfat, 7f.-gewäss.	$SMg_2O_4 + 7 H_2O$	1,672	—	1,751-1,685
14)	„ wasserfrei	SMg_2O_4	2,64	—	2,628-2,710
15)	Kaliumnitrat	$NKaO_3$	2,028	—	2,058-2,100
16)	Chlorcalcium	CaCl	2,276	—	2,205-2,269
17)	„ 3fach-gew.	$CaCl + 3 H_2O$	1,486	1,442-1,462	1,612-1,635
18)	Natriumnitrat	$NNaO_3$	2,04	—	2,200-2,261
19)	Strontiumnitrat	$NSrO_3$	2,73	—	2,810
20)	Kaliumsulfat	SKa_2O_4	2,65	—	2,655-2,662
21)	Natriumsulfat	SNa_2O_4	2,537	—	2,630-2,645
22)	„ 10f.-gew.	$SNa_2O_4 + 10 H_2O$	1,466	—	1,469-1,520
23)	Chlornatrium	NaCl	2,114	—	2,148-2,240
24)	„ 2f.-gew.	$NaCl + 2 H_2O$	1,557	—	—
25)	Bromnatrium	NaBr	2,952	—	—
26)	„ 2f.-gew.	$NaBr + 2 H_2O$	1,997	—	—
27)	Chlorkalium	KaCl	1,885	—	1,915-1,994
28)	Bromkalium	KaBr	2,345	—	2,415
29)	Jodkalium	KaJ	2,735	—	2,847-3,091
34)	Schweflige Säure	SO_2	1,498	1,450-1,491	—

*) Bei der Ansicht von der Natur der Lösungen, von der ich oben ausging, ist die Methode mittelst Abdampfen und Wägen des Rückstands eigentlich auch eine chemische zu nennen. Es war dabei die Substanz aus der Lösung wieder dargestellt. Die atomistische Ansicht sieht in dem Abdampfen einen rein mechanischen Vorgang,

Es ist selbstverständlich, dafs wir mit den gleichen Formeln aus dem bekannten spec. Gewicht der Lösung auch den Gehalt an gelöster Substanz berechnen können. Bei den viergliederigen Formeln hätten wir eine cubische Gleichung aufzulösen. Da wir von den drei Werthen, welche derselben Genüge leisten, nur einen einzigen wissen wollen und dieser uns in den meisten Fällen halbwegs bekannt ist, so brauchen wir die Gleichung nicht lege artis aufzulösen, sondern wir können durch Einsetzen von Annäherungswerthen leicht den richtigen Werth finden. Haben wir es mit dreigliederigen Formeln zu thun, so läfst sich eine einfache allgemeine Formel geben, um aus dem spec. Gewicht den Procentgehalt der Lösung zu finden.

Wir haben die Gleichung:

$$a + bp + cp^2 = D,$$

das ist

$$p^2 + \frac{bp}{c} = \frac{D - a}{c}.$$

Ergänzen wir das unvollständige Quadrat und ziehen beiderseits die Wurzel, so erhalten wir:

$$p + \frac{b}{2c} = \sqrt{\frac{D - a}{c} + \left(\frac{b}{2c}\right)^2},$$

woraus sich der gesuchte Procentgehalt

$$30) \qquad p = \sqrt{\frac{D - a}{c} + \frac{b^2}{4c^2}} - \frac{b}{2c}$$

ergiebt.

Zur Berechnung des spec. Gewichts verflüssigter Gase und starrer Körper haben wir im Vorhergehenden Formeln angewandt, geordnet nach den Potenzen des Procentgehalts

---

ein Zusammentreiben der suspendirten Atome. Es ist nur sonderbar, dafs eine Lösung, welche sämmtliche in Lösung befindliche Atome in so kleinem Raum enthält, dafs sie beim Erkalten erstarrt, doch noch völlig klar und leicht beweglich ist.

an gelöster Substanz. Wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, können wir das spec. Gewicht aber auch als Function der Sättigungstemperatur ausdrücken.

Die Menge starrer Substanz, welche von einem Gewichtstheil Wasser bei der Temperatur t^0 gelöst wird, läfst sich mittelst einer Formel :

$$\alpha \pm \beta t \pm \gamma t^2 \pm \ldots\ldots$$

als Function dieser Temperatur darstellen, und wir erhalten hiernach als Gesammtgewicht der Lösung :

$$1 + (\alpha \pm \beta t \pm \gamma t^2 \pm \ldots\ldots).$$

In 100 Gewichtstheilen derselben sind also :

$$\frac{100\,(\alpha \pm \beta t \pm \gamma t^2 \pm \ldots\ldots)}{1 + (\alpha \pm \beta t \pm \gamma t^2 \pm \ldots\ldots)}$$

Theile Substanz enthalten und wir bekommen hieraus für den Procentgehalt p den Ausdruck :

$$31)\qquad p = \frac{100}{1 + \dfrac{1}{(\alpha \pm \beta t \pm \gamma t^2 \pm \ldots)}}$$

Für Gase erleidet dieser Ausdruck eine kleine Veränderung, indem wir die Volumwerthe, welche wir als directes Ergebnifs des Versuchs erhalten, in Gewichtswerthe zu verwandeln haben.

Nach Bunsen bezeichnet der Absorptionscoëfficient eines Gases das auf 0° C. und Normalbarometerstand reducirte Gasvolum, welches von der Volumeinheit einer Flüssigkeit bei diesem Drucke absorbirt wird.

Den mit der Temperatur sich ändernden Coëfficienten können wir wiederum mittelst der Formel

$$\alpha \pm \beta t \pm \gamma t^2 \pm \ldots\ldots$$

als eine Function dieser Temperatur darstellen.

Wiegt nun 1 CC. irgend eines Gases d Gramme, so wird 1 CC. Flüssigkeit bei der Temperatur t^0 das Gewicht

$$(\alpha \pm \beta t \pm \gamma t^2 \pm \ldots\ldots)\,d$$

Gramme an Gas aufnehmen. — Nehmen wir 1 CC. Wasser bei + 4° C. gleich 1 Gramm an, so wird 1 CC. Wasser bei $t^0 = 1 \pm \varphi$ Gramme wiegen, wofür sich weiter unten der wahre Werth entwickelt findet. Das Gesammtgewicht der Lösung beträgt also:

$$1 \pm \varphi + (\alpha \pm \beta t \pm \gamma t^2 \pm \ldots) d$$

und in 100 Theilen derselben sind dem Gewichte nach:

$$\frac{100\, d\, (\alpha \pm \beta t \pm \gamma t^2 \pm \ldots)}{1 \pm \varphi + (\alpha \pm \beta t \pm \gamma t^2 \pm \ldots)}$$

Theile Gas enthalten. Der der Formel 31 entsprechende Ausdruck für den Procentgehalt ist hiernach:

$$32) \qquad p = \frac{100}{1 + \frac{1 \pm \varphi}{(\alpha \pm \beta t \pm \gamma t^2 \pm \ldots) d.}}$$

Substituiren wir die Werthe 31 oder 32 in die Formel

$$D = a \pm bp \pm cp^2 \pm \ldots\ldots$$

so erhalten wir zur Berechnung des spec. Gewichts eine Formel, geordnet nach den Potenzen der Sättigungstemperatur.

Eine Tabelle über das spec. Gewicht der wässerigen schwefligen Säure von verschiedener Stärke ist noch nicht gegeben worden. Wir wollen nun mittelst des Vorhergehenden versuchen, eine solche zu entwerfen, wir wollen ferner mittelst dieser Tabelle das spec. Gewicht des zur Flüssigkeit comprimirten Schwefligsäuregases berechnen. Wir können den berechneten Werth mit dem gefundenen vergleichen und es wird uns diefs zur Controle sowohl für die aufzustellende Tabelle, als auch für die ganze Entwickelung dienen.

Bunsen giebt in seinem classischen Werke (Gasometrische Methoden, S. 178) folgende Angabe:

„„Das spec. Gewicht s_1 der bei den Temperaturen t gesättigten Lösungen war:

t	s_1
0° C.	1,0609
10 „	1,0547
20 „	1,0239. —““

Diese Angabe bildet unseren Ausgangspunkt; wir erhalten daraus die Interpolationsformeln :

Zwischen 1 und 10^0 : $1,0607 - 0,0012\,t + 0,0006\,t^2$

» 1 » 20^0 : $1,0605 + 0,00067\,t - 0,000125\,t^2$,

wonach die für die Temperaturen t^0 gesättigten Lösungen die spec. Gewichte D besitzen :

t	D	t	D	t	D
0	1,0609	9	1,0548	17	1,0358
1	1,0596	10	1,0547	18	1,0321
2	1,0585	11	1,0528	19	1,0281
3	1,0576	12	1,0505	20	1,0239
4	1,0569	13	1,0481	21	1,0195
5	1,0562	14	1,0454	22	1,0147
6	1,0557	15	1,0424	23	1,0099
7	1,0552	16	1,0392	24	0,9991
8	1,0549				

Der Absorptionscoëfficient ist nach Bunsen (a. a. O., 177) :

$$79,789 - 2,6077\,t + 0,02935\,t^2.$$

Da nun 1 CC. schweflige Säure 0,00286056 Grm. wiegt, so erhalten wir für das durch den Absorptionscoëfficienten ausgedrückte Volum das Gewicht :

$$0,22824 - 0,0074596\,t + 0,000083958\,t^2.$$

Diese Gewichtsmenge ist verbunden mit 1 CC. Wasser von der Temperatur t^0.

Nehmen wir das Wasser bei 4^0 als Einheit an, so können wir, mit Zugrundelegung der Kopp'schen Versuche über die Ausdehnung des Wassers zwischen 0 und 25^0, durch die Formel :

$$0,999877 + 0,00006\,t + 0,0000072\,t^2$$

das Gewicht von 1 CC. Wasser bei der Temperatur t als Function dieser letzteren ausdrücken. Diefs ist der oben mit $1 \pm \varphi$ bezeichnete Werth.

Das Gesammtgewicht der bei t^0 gesättigten Lösung von schwefliger Säure ist also :

$$1{,}22817 - 0{,}0073996\,t + 0{,}000076758\,t^2$$

und in 100 Gewichtstheilen derselben sind :

$$33)\quad 18{,}59 - 0{,}4955\,t + 0{,}0072\,t^2$$

Theile schweflige Säure enthalten.

Wir haben oben gefunden, dafs jeder Sättigungstemperatur ein bestimmtes spec. Gewicht der Säurelösung entspricht. Berechnen wir nun für jedes der oben angegebenen spec. Gewichte mittelst Formel 33 den Procentgehalt an schwefliger Säure, so erhalten wir eine Tabelle, welcher das Gesetz :

$$34)\quad D = 1 + 0{,}0023993\,p + 0{,}00003911\,p^2 - 0{,}00000013302\,p^3$$

zu Grunde liegt. Mittelst dieses Gesetzes berechnen wir folgende Tabelle über das spec. Gewicht der wässerigen schwefligen Säure bei verschiedenem Säuregehalt :

p	D	p	D	p	D
1	1,0024	8	1,0217	15	1,0445
2	1,0049	9	1,0247	16	1,0480
3	1,0075	10	1,0278	17	1,0517
4	1,0102	11	1,0311	18	1,0553
5	1,0130	12	1,0343	19	1,0591
6	1,0158	13	1,0376	20	1,0629
7	1,0187	14	1,0410	21	1,0667

Mittelst Formel 34 berechnet sich das spec. Gewicht des verflüssigten Schwefligsäuregases zu 1,498. Es wurde dasselbe aber von Faraday 1,42, von Bussy 1,45 und zuletzt von Pierre 1,4911 gefunden.

Ausgehend von drei bei bestimmter Temperatur vorgenommenen Bestimmungen des spec. Gewichts gesättigter wässeriger Lösungen, haben wir also das spec. Gewicht eines zur Flüssigkeit comprimirten Gases richtig berechnet.

Die wässerige schweflige Säure bildet bei niedriger Temperatur krystallisirte Hydrate. Hierüber existiren nun verschiedene Angaben. Nach Delarive enthält das Hydrat

etwa 20 pC. SO_2; nach Döpping 21 bis 23 pC.; Pierre spricht von einer Verbindung $SO_2 + 9\ H_2O$ und einer zweiten $SO_2 + 11\ H_2O$. Es liegt hier nicht der geringste Grund vor, um an der Richtigkeit der Analysen zu zweifeln; vielmehr scheint jeder der drei Forscher eine bestimmte Verbindung vor sich gehabt zu haben, und dieselbe hatte nur, je nach der Temperatur, bei der sie sich bildete, einen verschiedenen Gehalt an Säure. Wir können mittelst Formel 33 berechnen, dafs eine bei — 5° entstehende Verbindung 22,8 pC. SO_2, eine bei — 2° entstehende nur 19,7 pC. SO_2 enthalten wird, während die bei — 10° auftretende Verbindung der Formel $SO_2 + 11\ H_2O$ entspricht.

Wir wissen, dafs bei der Condensation von Gasen die Temperaturerniedrigung sich durch eine Druckerhöhung compensiren läfst; wir wissen ferner, dafs bei der Gasabsorption eine Relation zwischen der absorbirten Gasmenge, der Temperatur und dem Druck besteht, und endlich, dafs eine Relation zwischen Temperatur, absorbirtem Gasvolum und spec. Gewicht der Gaslösung stattfindet. Es wird sich daher auch eine Relation, ein Aequivalenzverhältnifs, zwischen dem Druck und dem spec. Gewicht der Lösung auffinden lassen, sobald eine gröfsere Anzahl einschlagender Beobachtungen genügendes Material zu derartigen Untersuchungen bieten wird.

Bern, im Mai 1858.

Xanthicoxyd (Harnoxyd, harnige Säure), ein normaler Bestandtheil des thierischen Organismus. — Sarkin und Hypoxanthin identisch.

(Briefliche Mittheilung an J. Liebig von Prof. Scherer in Würzburg.)

Das von Marcet zuerst beobachtete, von Ihnen und Wöhler näher untersuchte Xanthicoxyd ist nach einer grofsen Anzahl von mir seit etwa zwei Jahren vorgenommener Untersuchungen ein normaler Bestandtheil des menschlichen und thierischen Körpers.

Ich habe dasselbe bis jetzt im Harn des Menschen, in der Milz, in der Pancreasdrüse, im Hirne, in der Leber des Ochsen, in der Thymus des Kalbes und im Muskelfleische des Pferdes, Ochsen und der Fische, ferner in der Milz bei Milztumor, in der Leber bei acuter gelber Atrophie des Menschen aufgefunden, begleitet von gröfseren oder geringeren Mengen von Hypoxanthin, und in der Milz, Leber und im Hirn zugleich von Harnsäure.

Die mit den von Ihnen und Wöhler gefundenen Zahlen der Verbrennungsanalyse übereinstimmende Zusammensetzung einerseits, der Vergleich mit einer durch die freundliche Bereitwilligkeit Hrn. Wöhler's mir überschickten kleinen Probe des Langenbeck'schen Harnsteins andererseits, lassen an der Identität des von mir aufgefundenen Stoffes mit dem von Ihnen vor längerer Zeit untersuchten keinen Zweifel.

Indem ich mir vorbehalte, über die Art der Darstellung dieses interessanten Körpers, so wie die Detailangaben der Analyse und die Zusammensetzung der durch Salpetersäureeinwirkung aus demselben entstehenden Nitroverbindung demnächst ausführlichere Mittheilung zu machen, bemerke ich schliefslich nur noch, dafs Strecker's Sarkin mit dem von mir früher beschriebenen und analysirten Hypoxanthin

identisch ist, und dafs die Differenzen der Löslichkeit und des Verhaltens gegen Salzsäure davon herrührten, dafs bei meinen ersten Versuchen zur Bestimmung der Löslichkeit und des Verhaltens gegen Salzsäure ein Hypoxanthin aus der Milz war genommen worden, welches Xanthicoxyd enthielt, während zur Elementaranalyse das reine Hypoxanthin der Muskelsubstanz war verwendet worden.

Beide Stoffe haben ein mit wenigen Ausnahmen so übereinstimmendes Verhalten, sind auch meistens so schwer von einander zu trennen, dafs bei der geringen Menge von disponibler Substanz ein solcher Fehler leicht eintreten konnte.

Auch über das genauere Verhalten letzteren Stoffes werde ich demnächst weitere Mittheilungen machen.

Ueber das Platincyanäthyl;

von *Carl v. Thann.*

(Aus den Sitzungsber. d. k. Academie der Wissenschaften.)

Auf den Wunsch des Herrn Prof. Redtenbacher unternahm ich die Darstellung des Aethers der Platinblausäure. — Zu diesem Behufe liefs ich auf trockenes Platincyansilber Jodäthyl einwirken; schon bei gewöhnlicher Temperatur trat nach einigen Tagen eine gelbe Färbung des weifsen Platincyansilbers ein. Zur Vollendung des Vorganges wurden die Substanzen in einer zugeschmolzenen Röhre einige Stunden lang im Wasserbade erhitzt, wobei das Jodäthyl fast vollständig verschwand; aus dem pulverigen gelben Rückstand zog Alkohol beinahe nichts aus, vermuthlich weil das gebildete Platincyanäthyl mit dem Jodsilber eine unlösliche Verbindung erzeugte.

Da auf diese Art die Isolirung des Aethers nicht gelang, behandelte ich die Lösung der Platinblausäure in absolutem Alkohol mit trockenem Chlorwasserstoffgas; die Flüssigkeit erwärmte sich durch die rasche Absorption und erstarrte nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei, der aus vielen kleinen morgenrothen Nadeln zusammengesetzt war. — Die Krystalle müssen schnell abfiltrirt und über concentrirter Schwefelsäure und Aetzkali mit großer Vorsicht getrocknet werden. — Die trockenen Krystalle gaben folgende analytische Resultate :

I. 0,456 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen im Sauerstoffstrome 0,2255 Grm. Platin.

0,925 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und Sauerstoff 0,306 Grm. Wasser und 0,7715 Grm. Kohlensäure.

II. 0,3567 Grm. Substanz hinterließen 0,177 Grm. Platin.

0,765 Grm. Substanz gaben 0,2505 Grm. Wasser und 0,6373 Grm. Kohlensäure.

III. 0,8383 Grm. Substanz enthielten 0,4198 Grm. Platin.

0,640 Grm. Substanz gaben 0,2185 Grm. Wasser und 0,571 Grm. Kohlensäure.

IV. 0,310 Grm. Substanz gaben 0,154 Grm. Platin.

0,668 Grm. Substanz lieferten 1,517 Grm. Platinsalmiak, dieser hinterließ beim Glühen 0,660 Grm. Platin (im Mittel 14,09 pC. N).

Stellt man diese Resultate zusammen, so berechnet sich aus ihnen die Formel $PtCy_2C_2H_5, H_2O$ *) :

*) Ich gebrauche die Gerhardt'schen Atomgewichte.

		Gefunden				Berechnet
		I.	II.	III.	IV.	
Pt	99	49,45	49,62	50,07	49,68	50,00
C_4	48	22,75	22,72	24,33	—	24,24
N_2	28	—	—	—	14,09	14,14
H_7	7	3,67	3,64	3,79	—	3,54
O	16	—	—	—	—	8,08
	198					100,00.

Die Substanz zerlegt sich aufserordentlich leicht und verliert dabei Aethyl in der Form von Alkohol, daher ist der Kohlenstoff in I und II um 1,5 pC. zu niedrig ausgefallen, welche von einer über Schwefelsäure und Kali längere Zeit getrockneten Substanz herrühren; die zu der Analyse III verwendete Substanz wurde noch einmal in Alkohol gelöst, filtrirt und über Schwefelsäure eingedampft, wobei sich gröfsere aber nicht sehr regelmäfsige Krystalle abgeschieden hatten.

Herr Prof. Grailich hatte die Gefälligkeit, die optisch-krystallographischen Eigenschaften der Verbindung zu bestimmen, wofür ich demselben meinen Dank abstatte. Seine Angaben lauten wörtlich folgendermafsen :

„Die Substanz krystallisirt im rhombischen Systeme, dem Anscheine nach isomorph mit Kaliumplatincyanür. Es sind Combinationen eines rhombischen Prismas mit einem Pinakoïd und dem dazugehörigen Doma. Meist herrscht das Pinakoïd so vor, dafs Platten entstehen, die dann an den beiden Enden rechtwinkelig durch die Domenkanten begrenzt sind; zuweilen aber ist auch das rhombische Prisma allein ausgebildet, und man sieht dann je nach der verschiedenen Lage der Krystalle deutlich die beiden Domenflächen in der Projection.

„Die Farbe ist im Ganzen betrachtet Morgenroth. Unter dem Mikroscop zerlegen sich aber deutlich Körper- und Oberflächenfarbe.

„Die Körperfarbe ist braun. Die Absorption ist sehr verschieden, je nach den Richtungen, in welchen im Körper die Vibrationen geschehen. Für Vibrationen parallel der Längenrichtung des Prismas sind die Krystalle dunkelbraun; für die Vibrationen, die senkrecht zur Längenrichtung geschehen, hell bräunlichroth. Darum erscheinen auch die Krystalle in sehr verschiedenen Abstufungen des Braunen, wenn man am Polarisationsmikroscop das untere polarisirende Prisma entfernt und nur das Ocularprisma beibehält; je nachdem die Längenrichtungen der im Gesichtsfelde zerstreuten Nadeln mit dem Hauptschnitte des Nicols übereinstimmen, oder rechtwinkelig dagegen gestellt sind, erscheinen sie dunkeler und heller.

„Die Oberflächenfarben sind wie bei den übrigen Platincyanverbindungen, welche Flächenschiller zeigen, orientirt. Es ist ein helles Lasurblau, das von farblos bis dunkelstahlblau sich ändert, je nachdem die Incidenzen schiefer und schiefer werden. Die Strahlen, welche diese Farbe zeigen, besitzen immer eine zur Längenrichtung des Prismas parallel gerichtete Schwingungsebene, die Incidenzebene sei welche immer.

„Fluorescenz ist beim gewöhnlichen Tageslichte weder an der unveränderten, noch auch an der zerlegten gelblichen, schwefelgelben, braunen und schwärzlichen Substanz wahrzunehmen.“

Die Substanz löst sich in Alkohol aufserordentlich leicht auf, die Lösung reagirt auf Lackmuspapier vollkommen neutral. In Wasser löst sie sich auch sehr leicht, zerlegt sich aber dabei in Platincyanwasserstoff und Alkohol. In Aether löst sie sich nur theilweise unter Zurücklassen eines schmierigen gelben Rückstandes.

Beim Stehen an der Luft zerlegt sich die Substanz sehr schnell, färbt sich dabei dunkeler und wird zuletzt goldbraun. — Längere Zeit im Wasserbade erhitzt nehmen die Krystalle eine gesättigt citrongelbe Farbe an, werden undurchsichtig und verwandeln sich in wasserfreie Platincyanwasserstoffsäure, wie die Platinbestimmung einer so behandelten Substanz vollkommen bestätigte.

0,635 Grm. der gelben Substanz gaben beim Verbrennen 0,4135 Grm. Platin, entsprechend 65,12 pC. Platin; die Formel $PtCy_2H$ verlangt 65,13 pC. Platin.

Erhitzt man die Substanz in einer Proberöhre über einer Weingeistlampe, so verdichtet sich an den kälteren Stellen Cyanäthyl in öligen Tropfen, welche an den characteristischen Eigenschaften und Reactionen als solches erkannt werden können. — Aus diesen Verwandlungen geht hervor, dafs das wasserhaltige Platincyanäthyl sich bei einer 100° C. nicht überschreitenden Temperatur nach dem folgenden Schema :

$$\left.\begin{matrix}PtCy_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}PtCy_2\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$$

zerlegt, während es bei höherer Temperatur eine ganz andere Veränderung erleidet, nämlich :

$$PtCy_2C_2H_5,\ H_2O = PtCy + CyC_2H_5 + H_2O.$$

In einem offenen Gefäfse erhitzt werden die Krystalle zuerst gelb, dann weifs; beim stärkeren Erhitzen entzündet sich die Masse an einer Stelle und glimmt ab, so dafs zuletzt eine Pseudomorphose aus Platin zurückbleibt.

Es gelang mir nicht, die wasserfreie Verbindung $PtCy_2C_2H_5$ zu isoliren, obgleich ich verschiedene Wege zur Darstellung derselben einschlug. — Eine über Schwefelsäure im luftleeren Raume sehr lange getrocknete citrongelb gewordene Substanz erwies sich bei der Analyse als ein Gemenge von Platincyanwasserstoff mit unveränderter Substanz. — Die Umwandlung in Platincyanwasserstoff erfolgt also über

Schwefelsäure unvollständig und bedeutend langsamer, als im Wasserbade.

Merkwürdig ist die Reaction des wässerigen und gasförmigen Ammoniaks auf die wasserhaltige Verbindung. — Vermischt man eine concentrirte alkoholische Lösung der Substanz mit dem 4- bis 5-fachen Volum Aether und setzt wässeriges Ammoniak im Ueberschufs zu, so entstehen nach wenigen Tagen in der unteren wässerigen Schichte der Flüssigkeit prachtvolle farblose Nadeln, die sich in zierlichen Sternchen gruppiren und so lange sie sich in der Mutterlauge befinden einen schönen violblauen Flächenschiller zeigen.

0,312 Grm. der Krystalle gaben beim Verbrennen 0,215 Grm. Platin, entsprechend 68,91 pC. Platin, und

0,332 Grm. Substanz gaben 1,012 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 19,09 pC. Stickstoff.

Aus diesen Procenten leitet sich die empirische Formel $PtCyNH_3$ ab.

		gefunden	berechnet
Pt	99	68,91	69,72
C	12	—	8,45
N_2	28	19,09	19,71
H_3	3	—	2,12
	142		100,00.

Die gefundenen Zahlen sind etwas zu niedrig, weil den Krystallen eine kleine Menge eines braunen flockigen Niederschlages (wahrscheinlich das Zerlegungsproduct des zugleich in der Flüssigkeit entstehenden Cyanammoniums) beigemengt war, die sich nicht entfernen liefs.

Die Eigenschaften, Reactionen und die Zusammensetzung dieser Substanz stimmen mit denen des von Buckton *)

---

*) Diese Annalen LXXVIII, 328.

dargestellten Diplatosammoniumplatincyanids *) vollkommen überein, so dafs die Identität beider nicht bezweifelt werden kann. — Nimmt man in den Platincyanverbindungen das zusammengesetzte Radical Platinocyan ($PtCy_2$) an, so gestaltet sich die rationelle Formel der Verbindung zu

$$(PtCy_2)N\left\{\begin{matrix}[NH_4]\\(Pt)\\H_2\end{matrix}\right. = Pt_2Cy_2N_2H_6 = 2\ PtCyNH_3,$$

d. h. Platincyanwasserstoff, in welchem der metallische Wasserstoff durch Diplatosammonium $= N\left\{\begin{matrix}[NH_4]\\(Pt)\\H_2\end{matrix}\right.$ ersetzt ist, wie diefs Buckton a. a. O. bewiesen hat.

Die Mutterlauge der Krystalle wurde nach dem Filtriren im Wasserbade destillirt, der trockene Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und die Lösung über Schwefelsäure eingedampft, wobei eine rothbraune krystallinische Masse zurückblieb, welche alle Eigenschaften des Platincyanammoniums **) zeigte. Die zuerst abgeschiedenen Krystalle enthielten 52,55 pC. Platin, während die zuletzt entstandenen 50,98 pC. Platin ergaben; die ersteren waren daher wasserhaltiges Platincyanammonium $= PtCy_2NH_4, H_2O$, während die letzteren möglicherweise Platincyanäthylammonium sein konnten, denn :

	Gefunden I.	Berechnet $PtCy_2NH_4H_2O$		Gefunden II.	Berechnet $PtCy_2NH_3C_2H_5$
Pt	52,55 pC.	52,94 pC.	Pt	50,98 pC.	50,26 pC.

Leider hatte ich nicht so viel von der letzteren Substanz, dafs ich eine Elementaranalyse hätte anstellen können, wo-

*) Gewöhnlich wird dieses als das Cyanür der zweiten Reiset'schen Basis $\left.\begin{matrix}Pt\\H_3\end{matrix}\right\}NCy$ betrachtet, welches damit nur isomer ist.

**) Siehe Schafarik, Sitzungsber. der Wiener Academie, m. n. Cl., Bd. XVII, S. 67.

durch es einzig möglich gewesen wäre, die Zusammensetzung der Verbindung festzustellen, um so mehr, da das Platincyanäthylammonium noch nicht dargestellt worden ist.

Die Substanz löst sich in Wasser und in Alkohol sehr leicht, die Lösung hinterläfst beim Verdunsten an der Luft lange gelbe Nadeln, die einen prachtvollen violetten Flächenschiller zeigen und einen starken Glanz besitzen. — Hiernach läfst sich der Vorgang der Entstehung des Diplatosammoniumcyanürs durch die Gleichung ausdrücken :

$$3 PtCy_2C_2H_5 + 3 NH_3 = PtCy_2N\left\{\begin{matrix}[NH_4]\\ Pt\\ H_2\end{matrix}\right. + PtCy_2N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ H_3\end{matrix}\right. + 2 CyC_2H_5$$

oder für den Fall, wenn kein Platincyanäthylammonium entsteht :

$$3 PtCy_2C_2H_5, H_2O + 3 NH_3 = PtCy_2N\left\{\begin{matrix}[NH_4]\\ Pt\\ H_2\end{matrix}\right.$$

$$+ PtCy_2NH_4 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}O + 2 CyC_2H_5 + 2 \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O.$$

Wahrscheinlich gehen beide Processe neben einander vor sich. Das abgeschiedene Cyanäthyl erleidet aber durch das im Ueberschufs vorhandene Ammoniak eine weitere Zerlegung, welche noch nicht näher untersucht wurde. Möglicherweise könnten bei dieser secundären Reaction Cyanammonium und Aethylamin entstehen :

$$Cy(C_2H_5) + 2 NH_3 = CyNH_4 + NH_2(C_2H_5).$$

In dieser Voraussetzung wurde das ammoniakalische Destillat der Mutterlauge mit Chlorwasserstoff gesättigt, dann zur Trockne verdampft und mit einem Gemisch aus absolutem Alkohol mit wasserfreiem Aether behandelt; die ätherisch-alkoholische Lösung hinterliefs einen hygroscopischen Rückstand, der 61,8 pC. Chlor enthielt, und daher als ein Gemenge von Salmiak mit Aethylsalmiak betrachtet werden kann, denn : $ClNH_4$ enthält 66,36, $ClNH_3(C_2H_5)$ aber 42,9 pC. Chlor. —

Wahrscheinlich geht bei dieser Reaction auch eine tiefere Veränderung vor; ich habe mir vorgesetzt, diese weiter zu verfolgen, und hoffe später darüber Genaueres mittheilen zu können.

Ganz verschieden erfolgt die Einwirkung des trockenen Ammoniakgases auf das trockene Platincyanäthyl. — Leitet man über in eine Röhre eingefülltes Platincyanäthyl vollkommen trockenes Ammoniakgas im Ueberschufs, so verwandelt sich die morgenrothe Farbe der Krystalle durch das Blaue in's Milchweifse, während zugleich Wasser abgeschieden wird, das aber durch die bedeutende Temperaturerhöhung gleich mit dem Ammoniakstrome verdampft; die mit dem Ammoniak entweichenden Producte wurden in einem Kugelapparat in Salzsäure verdichtet.

Der weifse Rückstand wurde über Schwefelsäure getrocknet und ergab sich bei der Platinbestimmung als wasserfreies Platincyanammonium, welches noch eine Spur Wasser enthielt :

0,7958 Grm. Substanz gaben 0,463 Grm. Platin, entsprechend 58,18 pC. — $PtCy_2NH_4$ verlangt 58,58 pC. Platin.

Die in der Salzsäure verdichteten Producte wurden im Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Aether und absolutem Alkohol ausgezogen und im Rückstande dieser Lösung das Chlor bestimmt :

0,112 Grm. des hygroscopischen, bei 100° getrockneten Rückstandes gaben 0,278 Grm. Chlorsilber, entsprechend 61,40 pC. Chlor.

$ClNH_4$ erfordert 66,36 pC., $ClNH_3(C_2H_5)$ aber 42,9 pC. Chlor.

Daher kann der Rückstand auch als ein Gemenge von Chlorammonium mit Aethylsalmiak angesehen werden. Die Einwirkung des trockenen Ammoniakgases würde also durch die Gleichung dargestellt werden :

$PtCy_2C_2H_5 + 2\,NH_3 = PtCy_2NH_4 + NH_2(C_2H_5)$.

Die Trennung des Aethylsalmiaks von sehr grofsen Mengen gewöhnlichen Salmiaks mittelst des Gemisches von Aether und absolutem Alkohol gelingt, wie man sieht, nur sehr unvollständig, da der Salmiak in dem Gemische nicht ganz unlöslich ist, obgleich ich in den angeführten Fällen immer frisch bereitete, vollkommen wasserfreie Lösungsmittel angewendet habe.

Ueber das Rumicin;

von *Demselben.*

(Aus den Sitzungsber. d. k. Academie der Wissenschaften.)

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war, die Identität des Rumicins mit der von Rochleder und Heldt in der Parmelia parietina entdeckten Chrysophansäure zu beweisen.

Das Rumicin wurde zuerst (1831) von Buchner und Herberger*) aus der Grindwurzel in höchst unreinem Zustande dargestellt und unter dem Namen „Lapathin" beschrieben.

Geiger**) stellte im Jahre 1834 das von ihm benannte Rumicin aus der Wurzel von Rumex patientia in reinem Zustande dar, welches, wie er bemerkt, „gar nicht von dem

*) Vgl. chem. Untersuch. der mac. Rhabarber- und der Grindwurzel, mit Rücksicht auf die chem. Constitution d. Berberitzenwurzel, von Buchner und Herberger (Buchner's Rep. XXXVIII, S. 337 bis 360.

**) Geiger (1834), diese Annalen IX, 304.

früher ohne Salpetersäure u. s. w. erhaltenen Rhabarbarin durch das Auge zu unterscheiden war; auch verhielt es sich chemisch ganz so wie jenes". — Aus Rumex obtusifolius gewann Geiger auch Rumicin, und bemerkt dabei, dafs darin sehr wenig enthalten ist. — Geiger ist daher der wahre Entdecker des Rumicins, der gleich bei der ersten Darstellung desselben auf die nahe Verwandtschaft oder wahrscheinliche Identität mit dem Rhabarbarin *) aufmerksam machte.

Im Jahre 1841 untersuchte Riegel **) die Wurzel von Rumex obtusifolius und erhielt aus derselben nach verschiedenen Methoden Rumicin in ziemlich reinem Zustande; zuletzt stellte er aus dem ätherischen Auszug der Wurzel dasselbe dar.

Die letztere Methode befolgte ich auch im Wesentlichen bei der Darstellung des Rumicins, welches zu meinen Analysen diente, nur hatte ich zur weiteren Reinigung einen anderen Weg eingeschlagen, da ich nach der Methode von Riegel die Substanz nur sehr unrein erhalten konnte.

Die gröblich zerstofsenen Wurzeln von Rumex obtusifolius (Radix lapathi acuti der Officinen) wurden in einem Verdrängungsapparate mit wasserfreiem Aether ausgezogen, die vereinigten Auszüge im Wasserbade bis auf einen geringen Rückstand abdestillirt; beim Erkalten schied sich aus diesen eine dunkelgelbbraune Masse aus, welche abfiltrirt und mit wenig Aether abgespült zwischen mehreren Lagen von Filtrirpapier getrocknet worden ist. Nach dem Trocknen kochte ich sie mit 90procentigem Alkohol und filtrirte; aus dem Filtrat

*) Geiger's Rhabarbarin ist nach den schönen Untersuchungen von Schlofsberger und Doepping identisch mit der Chrysophansäure (diese Annalen L, 196 [1844]).

**) Jahresber. f. pract. Pharm. Bd. IV, S. 72 ff. u. S. 129 ff.

schied sich nach dem Erkalten eine schmutziggrüne körnige Masse aus, welche auch nach wiederholtem Auflösen und Abscheiden aus Alkohol grünlich geblieben ist und nur Spuren von Krystallisation zeigte. Hierauf wurde die alkoholische Lösung der Substanz mit Wasser gefällt, der flockige dunkelgelbe Niederschlag getrocknet, wieder in Alkohol gelöst und auf dieselbe Weise behandelt; die Substanz war noch immer unrein.

Die letzte Reinigung nahm ich nach der Methode von Rochleder und Heldt vor; demgemäfs wurde die Substanz mit einem Gemische von Ammoniak und schwachem Weingeist behandelt, die filtrirte Lösung mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure neutralisirt, der gelbe Niederschlag mit Wasser ausgewaschen und dieselbe Operation wiederholt, der zum letztenmal erhaltene Niederschlag getrocknet, dann aus Alkohol und zuletzt aus Aether durch langsames Verdunsten krystallisirt.

Das so erhaltene Rumicin stellte eine hellgoldbraune, metallisch glänzende krystallinische Masse dar. — Bei einer Krystallisation aus heifsem Alkohol erhielt ich das Rumicin (leider nur in sehr geringer Menge) als eine rein gelbe goldglänzende krystallinische Masse. Die früher erwähnte hellgoldbraune krystallinische Masse wurde der Analyse unterzogen :

I. 0,254 Grm. Substanz (bei 100^0 getrocknet) gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas 0,6482 Grm. Kohlensäure und 0,0998 Grm. Wasser.

II. 0,125 Grm. Substanz gaben 0,3192 Grm. Kohlensäure und 0,0517 Grm. Wasser.

Diese Resultate stimmen mit der von Gerhardt für die Chrysophansäure vorgeschlagenen Formel $C_{14}H_{10}O_4$*) überein.

---

*) Traité de Chim. organique p. Ch. Gerhardt, III, 788.

		Versuch		
		I.	II.	Theorie
C_{14}	168	69,59	69,64	69,42
H_{10}	10	4,36	4,59	4,13
O_4	64	—	—	26,45
	242			100,00.

Man sieht, dafs meine Substanz noch mit einem kohlenstoffreicheren oder sauerstoffärmeren Körper in geringer Menge verunreinigt war, was auch die durch dunklere Farbe meiner Substanz angedeutet wird; ich konnte sie leider nicht weiter reinigen, denn bei der befolgten Methode der Darstellung ging so viel verloren, dafs ich aus 3 bis 4 Pfund der Wurzel nur die zu den obigen Analysen eben hinreichende Menge gewinnen konnte.

Rochleder und Heldt*) stellten im Jahre 1843 für die Chrysophansäure die empirische Formel $C_{10}H_8O_3$ auf, indem sie alle ihre Berechnungen mit dem damals geltenden Aequivalent des Kohlenstoffs 75,85 [$O = 100$, jetzt $C = 75,00$] ausführten; dieselbe Formel nahmen im Jahre 1844 Schlofsberger und Doepping**) für die Chrysophansäure aus der Rhabarberwurzel an, weil ihre analytischen Resultate mit denen von Rochleder gut übereinstimmten.

Gerhardt hat 10 Jahre später (1854) bei der Herausgabe seines Lehrbuches der organischen Chemie diese Berechnungen mit dem berichtigten Aequivalent des Kohlenstoffs $C = 6$, wenn $H = 1$ (oder $\mathrm{C\!\!\!-} = C_2 = 12$) wiederholt; aus den erhaltenen Procenten leitete er die obige empirische Formel als die wahrscheinlichere für die Chrysophansäure ab.

*) Diese Annalen XLVIII, 13.

**) Diese Annalen L, 215 ff.

	Gefunden			Berechnet nach	
	Rochleder u. Heldt		Schlofsb. u. Doepp.	Rochleder	Gerhardt
				$C_{10}H_8O_8$	$C_{14}H_{10}O_4$
C	67,96	68,10	68,12	68,12	69,42
H	4,56	4,59	4,24	4,54	4,13
O	—	—	—	27,34	26,45
				100,00	100,00.

Die Verbrennungen von Rochleder und Heldt sind mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas, die von Schlofsberger und Doepping mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt worden.

Bedenkt man, dafs die Methoden der organischen Analyse vor 15 Jahren weniger genau waren, und speciell, dafs man bei Verbrennungen mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas nach dem Liebig'schen Kaliapparat gewogene Röhren mit festem Kalihydrat nicht immer angewendet hat; während es jetzt bekannt ist, dafs eine solche Röhre bei der Verbrennung mit Sauerstoff um 8 bis 12 Mgrm. zunimmt (die Zunahme rührt von den Wasserdämpfen aus dem Kaliapparate her), so ist es einleuchtend, warum die sonst so gut übereinstimmenden Analysen von Rochleder und von Schlofsberger bei der Gerhardt'schen Berechnung in Bezug auf den Kohlenstoff zu niedrig ausgefallen sind.

Nimmt man als die durchschnittliche Zunahme des Kalirohrs 10 Mgrm. an $\left(\frac{8 + 12}{2} = 10\right)$, addirt diese zu der von Rochleder und von Schlofsberger gefundenen Kohlensäure, und berechnet aus ihren Daten die Kohlenstoffprocente, so hat man :

	Rochleder u. Heldt		Schlofsberger u. Doepping	$C_{14}H_{10}O_8$
C	69,13	69,11	69,15	69,42 pC.,

aus welchen die schöne Uebereinstimmung dieser Analysen unter einander und mit der Gerhardt'schen Formel hervorgeht.

Diese Folgerungen sind aber natürlich nur dann richtig, wenn die obigen Analysen wirklich ohne Kaliröhren ausgeführt worden sind. — Ich habe meine beiden Analysen mit Kaliröhren gemacht und leitete das Sauerstoffgas zu Ende der Verbrennung aus dem Gasometer, zuerst durch zwei grofse Uförmige Kaliröhren und zwei eben solche Chlorcalciumröhren. Berechnet man aus meiner Analyse I, bei welcher ungefähr dieselbe Menge Substanz, wie Rochleder und Schlofsberger angewendet haben, verbrannt worden ist, mit Abzug des Kalirohrs (welches in diesem Falle um 13 Mgrm. zunahm) die Procente an Kohlenstoff, so bekommt man 68,20 pC. C, was mit dem von Rochleder (67,96 bis 68,10 pC.) und dem von Schlofsberger (68,12) gefundenen nahezu übereinstimmt; dieser Umstand scheint darauf hinzudeuten, dafs meine Vermuthung richtig ist.

Vergleicht man diese berichtigten Resultate mit denen meiner Analysen und der Gerhardt'schen Formel, so stellt es sich heraus, dafs das Rumicin mit der Chrysophansäure eine gleiche empirische Formel $C_{14}H_{10}O_4$ hat.

		Rochl. u. Heldt		Schlofsb. u. Doepping	meine Analysen		Mittel	Berechnet nach Gerh. $C_{14}H_{10}O_4$
C_{14}	168	69,13	69,11	69,15	69,59	69,64	69,32	69,42
H_{10}	10	4,56	4,59	4,24	4,36	4,59	4,46	4,12
O_4	64	—	—	—	—	—	—	26,45
Aeq.	242							100,00.

Mit der Erhöhung des Atomgewichts*) und des Kohlenstoffgehaltes der Chrysophansäure steht auch die schwere Verbrennlichkeit derselben im Einklange. — Eine Atomgewichtsbestimmung gelang den oft erwähnten Verfassern nicht, denn die Säure bildet eben ihres hohen Atomgewichtes wegen sehr unbeständige Verbindungen.

---

*) Wenn C = 6 von $C_{20}H_8O_6$ auf $C_{28}H_{10}O_8$.

Dafs das Rumicin mit der Chrysophansäure nicht nur eine gleiche procentische Zusammensetzung hat, sondern damit auch identisch sei, beweist sein Verhalten gegen Agentien.

Das Rumicin ist in kaltem Wasser aufserordentlich schwer löslich, leichter in Aether und noch mehr in Alkohol. — Beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt es und stöfst intensiv gelb gefärbte Dämpfe aus, während ein Theil in Gestalt einer blasigen Kohle zurückbleibt, welche beim stärkeren Erhitzen ohne Rückstand verbrennt; macht man denselben Versuch in einerProberöhre, so beschlägt sich der kältere Theil derselben mit einem gelben Anflug, der unter dem Mikroscop goldglänzend und krystallinisch erscheint *). — In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv rother Farbe, und fällt beim Verdünnen wieder unverändert in gelben Flocken heraus. In Alkalien löst es sich sehr leicht mit prachtvoller dunkelrother Farbe (in Kali bedeutend leichter als in Ammoniak); aus diesen Lösungen wird es durch Säuren unverändert in gelben Flocken gefällt. Die Lösung in Kali wird beim Abdampfen violblau und dunkeler. Kali ist das empfindlichste Reagens auf Rumicin. Die ammoniakalische Lösung giebt mit neutralem essigsaurem Bleioxyd einen lilafarbenen, mit Alaun einen schönen rosenrothen Niederschlag.

Die alkoholische Lösung des Rumicins giebt mit einer alkoholischen Lösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd einen röthlichweifsen Niederschlag (mit neutralem essigsaurem Bleioxyd gar keinen), der beim Kochen mit Wasser in einen rosenrothen Niederschlag verwandelt wird.

Die Reactionen der Chrysophansäure stimmen mit den erwähnten vollkommen überein.

---

*) Das Rumicin verflüchtigt sich in kleiner Menge auch mit den Dämpfen des Alkohols, denn das Destillat wird von Kali immer schwach rosenroth gefärbt.

Aufser der oben angeführten Darstellungsweise versuchte ich noch, Rumicin nach der vor einigen Jahren von Rochleder *) zur Darstellung der Chrysophansäure empfohlenen Methode darzustellen; allein die Lösung des Kali's in wasserhaltigem Alkohol zieht aus der Wurzel neben der sehr geringen Menge des Rumicins so viel andere Stoffe aus, dafs die spätere Reinigung mit eben so viel Schwierigkeiten verbunden ist, wie bei der Extraction mit Aether.

Es unterliegt daher keinem Zweifel, dafs das Rumicin (auch Lapathin genannt) mit der Chrysophansäure identisch ist. Ich schliefse nun diese kurze Abhandlung mit dem wohlthuenden Bewufstsein, aus dem Chaos der Namen unvollständig untersuchter organischer Verbindungen ein Paar weggelöscht zu haben.

Schliefslich bemerke ich, dafs ich diese Untersuchung im Laboratorium des Herrn Prof. Redtenbacher ausgeführt habe.

Darstellung von Amiden;

von *T. Petersen*,
Assistent am chemischen Laboratorium der polytechnischen Schule zu Carlsruhe.

Bei Gelegenheit der Darstellung des Acetamids **) nach der von Kündig beschriebenen Methode ***) machte mir

---

*) Chem. Notizen, Sitzungsber. d. k. Wiener Acad., m. n. Cl., XVII, 169.

**) Mit dem aus Acetamid gewonnenen Acediamin, welches Strecker kürzlich beschrieben, habe ich einige Versuche angestellt. Das salzsaure Acediamin, welches durch Erhitzen des salzsauren Acetamids in einem Strome trockenen Chlorwasserstoffgases sehr reichlich erhalten wird, zerfällt beim Behandeln mit salpetrigsaurem Silber in Essigsäure, Ammoniak und Stickgas :

$$C^4H^6N^2, HCl + NAgO^4 = \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\NH^4\end{matrix}\right\}O^2 + N^2 + AgCl.$$

Die Aethylirung des Acediamins habe ich nicht bewirken können, vielmehr nur äthylirte Ammoniumbasen erhalten.

***) Diese Annalen CV, 277.

Herr Prof. Bunsen bei einem Besuche im hiesigen Laboratorium die Mittheilung, dafs er einmal bei Destillation von Salmiak mit essigsaurem Natrium ein krystallinisches Product erhalten habe, welches möglicherweise Acetamid gewesen sein könnte. Ich habe weitere Versuche über diesen Gegenstand angestellt, und gefunden, dafs sich Amide nach diesem Princip leicht und vortheilhaft darstellen lassen.

Ein Aequivalent geschmolzenes essigsaures Natrium und ein Aequivalent Salmiak wurden innig gemengt und in einer Retorte vorsichtig erhitzt. Die Masse schmolz zusammen und es ging alsbald eine dicke ölige Flüssigkeit über, welche im Retortenhalse oder in der Vorlage krystallinisch erstarrte. Die Masse wurde sodann in einem Apparate, welcher das langsame Verdampfen des Wassers gestattete, erhitzt und endlich das reine Acetamid überdestillirt, welches in der Vorlage in langen Nadeln erstarrte.

0,401 Grm. gaben durch Titriren 0,0949 Grm. N = 23,66 pC. Acetamid verlangt 23,9 pC.

Der Vorgang findet statt nach der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ Na \end{matrix}\right\} O^2 + NH^4Cl = N \left\{\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right. + 2\,HO + NaCl.$$

Noch leichter erhält man bei der Destillation äquivalenter Mengen von benzoësaurem Natrium und Salmiak das Benzamid. Das letztere sublimirt in den oberen Theil oder in den Hals der Retorte, während eine wässerige noch amidhaltige Flüssigkeit übergeht.

Es wurden auch mehrere zusammengesetzte Ammoniumbasen, wie Tetraäthyl- und Tetramethylammoniumjodür mit essigsaurem Natrium erhitzt, aber keine Amide erhalten. Die Umsetzung findet hier in anderer Weise statt, wie die Einwirkung des essigsauren Natriums auf Tetraäthylammoniumjodür zeigen mag :

$$N\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}J + \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Na\end{matrix}\right\}O^2 =$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{essigs. Aethyl.}} + N\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right. + NaJ.$$

Eine nicht unbeträchtliche Menge der Tetraverbindung wird indessen immer in Jodäthyl und Triäthylamin, welche sich jedoch wiederum zu Tetraäthylammoniumjodür verbinden, zersetzt.

Besonders schön läfst sich die plötzliche Vereinigung des Jodmethyls und Trimethylamins, wenn mit der Methylbase operirt wird, beobachten.

Carlsruhe, im Juli 1858.

Ueber Sodabereitung aus schwefelsaurem Natron und Eisenoxyd;

von *August Stromeyer.*

E. Kopp *) beschreibt einen neuen Sodaprocefs, welcher in der Fabrik der Herren Blythe & Benson bei Manchester angewandt wird. Zwei Atome schwefelsaures Natron (142) werden mit wenigstens 1 Atom Eisenoxyd (80) und der nöthigen Menge Kohle in einem Flammofen geschmolzen. Man erhält eine schwarze, metallisch glänzende, sehr leicht flüssige Schmelze, welche in grofse Blöcke geformt wird. Diese werden dann auf einem Roste aufgestellt, welcher mit einem

*) Ann. de Chim. et Phys., Sept. 1856 und daraus in Polyt. Centralbl. 1856, November.

Gewölbe überspannt ist, und nun der Einwirkung von Wasserdampf und Kohlensäure ausgesetzt. Unter Aufsaugung derselben zergeht die Schmelze zu Pulver, welches durch den Rost fällt. Es wird dann mit warmem Wasser ausgelaugt; die Lauge giebt beim Erkalten schon brauchbare Krystalle von wasserhaltigem kohlensaurem Natron ($NaO, CO^2 + 10HO$), und die Mutterlauge davon zur Trockne verdampft ein Sodasalz von 80 bis 95 pC. Der schwarze Auslaugerückstand, aus Schwefeleisen mit etwas Schwefelnatrium bestehend, wird, da er sich schon bei 100° C. entzündet, feucht geröstet, die schweflige Säure zur Schwefelsäurefabrikation verwandt, und das zurückbleibende, etwas schwefelsaures Natron enthaltende Eisenoxyd dient von Neuem zur Schmelzung.

Es ist dieses, wie aus Dumas' Chimie appliquée aux arts, T. II, pag. 473 zu ersehen, die Verbesserung eines von Malherbe 1778 angegebenen Verfahrens. Alban führte dasselbe zu Javelle bei Paris vor dem Wohlfahrtsausschufs aus. Er schmolz schwefelsaures Natron mit Kohle und setzte dann altes Eisen zu. Die Schmelze ward an der Luft zerfallen gelassen und dann ausgelaugt. Der Procefs scheint nie in die Praxis übergegangen zu sein, weil nur etwa die Hälfte des Gehalts an Natrium im schwefelsauren Natron als kohlensaures erhalten ward. Ich werde weiter hin noch etwas zur Erklärung desselben anführen.

Das neue Verfahren hat nach Kopp grofse Vorzüge vor dem von Leblanc. Das Eisenoxyd dient stets von Neuem, bis darin sich anhäufende Unreinigkeiten eine Erneuerung nöthig machen, welches erst nach längerem Gebrauche der Fall ist. Dadurch wird der Verlust durch unvollkommenes Auslaugen vermieden, welcher bei Leblanc's Procefs wohl meist ziemlich bedeutend ist. Die gröfste Menge des Schwefels im angewandten schwefelsauren Natron wird als schweflige Säure für die Schwefelsäurefabrik wiedergewonnen. Der

Kalkstein und seine Pulverung werden erspart, und die lästigen Rückstände von Schwefelcalcium fallen weg. Das Gemenge hält mehr schwefelsaures Natron, nimmt ein geringeres Volumen ein und schmilzt leichter, so dafs man $1^1/_2$ bis 2 Mal so viel davon in den Sodaofen bringen kann, wie bei Leblanc's Procefs.

Dabei sind die Laugen ganz frei von Schwefelnatrium und geben durch blofses Eindampfen zur Trockne und Calciniren ein Sodasalz von 90 und mehr Procent, was bei Leblanc's Verfahren nur durch Einkochen, wo $NaO, CO^2 + HO$ in Blättchen niederfällt, welche herausgenommen und oft wiederholt aufgelöst werden müssen, zu erreichen ist. Das sind sehr bedeutende Vorzüge. So weit sich nach Versuchen im Kleinen urtheilen läfst, kann ich alles diefs bestätigen.

Kopp's Beschreibung des Verfahrens und der dazu erforderlichen Einrichtungen ist ausführlich und scheint sehr genau. Dagegen kann ich der Erklärung, welche er von der Theorie dieses Processes giebt, nicht beistimmen.

3 Atome schwefelsaures Natron (213) werden nach ihm gewöhnlich mit 2 Atomen Eisenoxyd ($Fe^2O^3 = 160$) und der nöthigen Menge Kohle geschmolzen. Dabei soll nun aller Sauerstoff als Kohlensäure oder Kohlenoxydgas entweichen und ein aus $Fe^4Na^3S^3$ bestehendes Schwefelmetall zurückbleiben. Der feuchten, mit atmosphärischer Luft gemengten Kohlensäure ausgesetzt, soll diefs 2 At. O absorbiren zu 2 NaO, welche dann Kohlensäure aufnehmen. Wird das kohlensaure Natron mit Wasser ausgelaugt, so bleibt Fe^4NaS^3, dem sich durch lange Behandlung mit Kohlensäure noch höchstens die Hälfte des Natriums entziehen läfst. Durch Rösten geht es dann in SO^2, Fe^2O^3 und NaO, SO^3 über.

Wenn man bedenkt, dafs Einfach-Schwefelnatrium NaS bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoff unterschwefligsaures Natron bildet, wird man diese Theorie schon wenig

wahrscheinlich finden. $2\,NaS + 4\,O = NaO, S^2O^2$ und NaO. Bei Gegenwart von Kohlensäure könnte sich ein Gemenge von gleichen Atomen NaO, CO^2 und NaO, S^2O^2 bilden, welches aber beim Calciniren wieder zu NaO, SO^3 werden würde. Es ist aber auch leicht, sich zu überzeugen, dafs Sauerstoff bei der Kohlensäuerung nicht nur unnöthig, sondern schädlich ist. Bringt man befeuchtete Schmelze in reines kohlensaures Gas, so wird dieses rasch absorbirt, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelt. Bei Gegenwart von Sauerstoff bildet sich viel unterschwefligsaures Natron.

Die Ausmittelung des Vorganges bei diesem Procefs ward sehr erschwert durch die sonderbare Eigenschaft der Schmelze, mit Wasser eine schwarze Gallerte zu bilden, welche stärker verdünnt eine grünschwarze, auch durch Ruhe sich nicht klärende Flüssigkeit giebt. Es ist diefs, wie ich gefunden habe, keine Auflösung, sondern eine Emulsion. Kochsalz oder Salmiak, so wie Alkohol klären sie; die Flüssigkeit wird wasserhell und ein feiner schwarzer Niederschlag setzt sich ab, welcher beim Auswaschen mit reinem Wasser wieder durch das Filter läuft. Auch wenn man die Flüssigkeit gefrieren und wieder aufthauen läfst, wird sie klar. Ich habe mich des reinen Kochsalzes zur Untersuchung bedient. Setzt man der geklärten Flüssigkeit Chlorsilber zu*), so bildet sich Schwefelsilber, und das Filtrat giebt mit Chlorbaryum einen reichlichen Niederschlag von kohlensaurem Baryt und eine Flüssigkeit, welche stark von Kohlensäure getrübt wird. Daraus ergiebt sich, dafs aufser Schwefelnatrium kohlensaures und ätzendes Natron vorhanden waren, welche bereits fertig gebildet in der Schmelze enthalten gewesen sein mufsten. Die Lauge enthält aufserdem

*) Diese Anwendung des Chlorsilbers rührt von Unger her; siehe diese Annalen LXVII, 81.

ein wenig unterschwefligsaures Natron, welches sich durch nicht zu vermeidenden Luftzutritt während des Auslaugens aus Schwefelnatrium erzeugt hat.

Ich glaube aus meinen Versuchen schliefsen zu können, dafs in diesem Procefs von 3 Atomen NaO, SO^3 in zweien nur die Schwefelsäure durch Kohle reducirt wird, deren 2 Atome S sich mit 2 Fe zu 2 FeS vereinigen. Die 2 Atome NaO verbinden sich dann gröfstentheils mit gebildeter Kohlensäure. 1 Atom NaO, SO^3 wird aber zu NaS, welches sich mit den 2 At. FeS zu einem Doppelsulfür vereinigt. Letzteres habe ich für sich durch Zusammenschmelzen von 2 At. FeS und 1 At. NaO, SO^3 mit der nöthigen Menge Kohle dargestellt. Es schmilzt sehr leicht und bildet eine messinggelbe metallische Schmelze *). Mit Wasser befeuchtet wird sie schwarz, erwärmt sich und zerfällt. Schwefeleisen und Schwefelnatrium binden beide dabei Wasser zu Hydraten. Es ist das Zerfallen der Schmelze also dem Löschen des Kalks gleich. In Wasser aufgeweicht erhält man zuerst eine schwarze Gallerte und mit mehr eine grünschwarze Emulsion, welche sich durch Ruhe nicht klärt. Klärt man sie durch Kochsalz, so findet man viel Schwefelnatrium in der Flüssigkeit. Wasser trennt also die Verbindung $2 FeS + NaS$. Das sich abscheidende hydratische Schwefeleisen, von welchem eine emulsive Auflöslichkeit in reinem Wasser mit grüner Farbe schon bekannt ist, besitzt diese Eigenschaft indefs in diesem Falle in einem ganz aufser-

*) Das Schwefeleisen scheint eine starke Verwandtschaft zu den Schwefelalkalimetallen zu haben. Ich habe Feldspath mit Kalkstein und Schwefelkies im Kohlentiegel bei Gufseisenschmelzhitze geschmolzen, in der Hoffnung, Kali daraus zu gewinnen. Ich erhielt eine gut geflossene Schlacke und darunter einen Stein, welcher in Wasser zerfiel, und woraus etwa $^1/_4$ des Kaligehalts im Feldspath erhalten wurde. — Auch führt Kerl in seiner metallurg. Hüttenkunde Bd. III, a, S. 383 an, dafs der bei Rohsteinproben mit Borax erhaltene Stein wegen eines Gehaltes an Schwefelnatrium an der Luft zerfalle.

ordentlich hohen Grade. Das dazwischen liegende NaS mufs wohl die Theilchen des Schwefeleisens hindern, sich einander zu nähern, und dadurch die feine Vertheilung bewirken, wovon die emulsive Beschaffenheit abhängt. Wenigstens bemerkt man diese Erscheinung öfters in ähnlichen Fällen. So wird z. B. Yttererde nach Scherer emulsiv, wenn man kleesaures Yttererdekali, Kobaltoxyd nach meiner Beobachtung, wenn man salpetrigsaures Kobaltoxydkali durch Erhitzen zersetzt, und Chromoxyd, wenn man chromsaures Kali und Salmiak nur schwach glüht.

Die Zersetzung des 2 FeS + NaS durch Wasser findet indefs nicht leicht vollständig statt. Das durch Kochsalz gefällte Schwefeleisen, durch Alkohol von ersterem befreit, hält noch NaS zurück. Die Mengen davon variirten indefs so, dafs sich auf kein bestimmtes Verhältnifs daraus schliefsen liefs. Ich habe bei meinen Proben mit Kochsalz mit dem Auswaschen aufgehört, wenn Curcumapapier nicht mehr gebräunt ward; indefs war das nur, um einen Anhaltspunkt zu haben. Curcuma ist nicht sehr empfindlich und mit Ammoniak versetzte Silberlösung zeigte, dafs sich bei fortgesetztem Auswaschen noch immer Schwefelnatrium auflöste. — Die Schwierigkeit der vollständigen Auslaugung hängt daher wohl davon ab, dafs eine wirklich chemische Verbindung zwischen den beiden hydratischen Schwefelmetallen statt hat, welche getrennt werden mufs. Es scheint mir diefs daraus hervorzugehen, dafs bei Anwendung von Salmiak zur Klärung das abgeschiedene Schwefeleisen nur eine sehr geringe Menge Schwefelnatrium zurückhielt. NH^4Cl zersetzt sich mit NaS in NH^4S und NaCl, und indem diese Wirkung der schwachen des Wassers zu Hülfe kommt, wird das NaS vollständiger entzogen.

Bringt man das befeuchtete aufgeschwollene Doppelsulfür 2 FeS + NaS in kohlensaures Gas, so schwillt es noch

stärker auf. Es ist diese Wirkung des Wassers und der Kohlensäure so auffallend energisch, dafs man schliefsen mufs, das Zerfallen der Sodaschmelze hänge gleichfalls von dieser darin enthaltenen Verbindung ab, da geschmolzenes kohlensaures Natron so behandelt nicht zerfiel. — Es entwickelt sich dabei Schwefelwasserstoff und die Kohlensäure wird sehr rasch absorbirt. Da sich Natronbicarbonat bildet, also auf 1 Volumen entwickelten HS 2 Volumen CO^2 verschluckt werden, so kann man diefs sehen. Laugt man mit Wasser aus, so löst diefs kohlensaures Natron auf, nur durch ein wenig unterschwefligsaures verunreinigt. Die Auflösung eingetrocknet und calcinirt gab ein Sodasalz von 98 pC.

Dabei zeigt sich nun aber der merkwürdige Umstand, ohne welchen der neue Sodaprocefs nicht gelingen würde, dafs das hydratische Schwefeleisen seine emulsive Beschaffenheit verloren hat. Durch die Aufnahme von Kohlensäure wird die feuchte Masse, indem das Wasser vom kohlensauren Natron gebunden wird, fest und trocken. Die Verdichtung des Schwefeleisens findet daher wohl auf dieselbe Weise statt, wie beim Gefrierenlassen einer Emulsion von Schmelze, welche dagegen blofs durch Einleiten von Kohlensäure nicht geklärt wird. Vollständig ist indessen die Verwandlung des NaS in NaO, CO^2 nicht; das Schwefeleisen hält immer noch NaS zurück, aber die Mengen davon sind sehr verschieden.

Läfst man das mit Wasser zerfallene Doppelsulfür an der Luft liegen, so verwandelt sich das NaS sehr rasch in NaO, S^2O^2 und NaO, während das Schwefeleisen noch gar nicht oxydirt ward. Aber behandelt man mit Wasser, so zeigt sich, dafs es auch in diesem Falle seine emulsive Beschaffenheit verloren hat. Die Sodaschmelze verhält sich eben so. Daraus erklärt sich, wie es Alban*) ohne An-

*) Dumas II, 473.

wendung von Kohlensäure gelingen konnte, kohlensaures Natron aus der Schmelze darzustellen. Er liefs sie nur an der Luft zerfallen und dem geringen Gehalt derselben an Kohlensäure kann man nicht viel Wirkung zuschreiben. Sie konnte aber, wie aus meinen Versuchen hervorgeht, über die Hälfte des Gehalts an Natrium im angewandten schwefelsauren Natron als kohlensaures fertig gebildet enthalten. Durch Oxydation eines Theils des NaS zu NaO, S^2O^2 ward das Schwefeleisen verdichtet und die Auslaugung möglich. Ich habe eine Schmelze, mit Wasser befeuchtet, eine Stunde an der Luft liegen lassen, worauf sie sich schon auslaugen liefs. Es zeigte sich, dafs etwa die Hälfte des NaS sich in NaO, S^2O^2 verwandelt hatte. Die Lauge eingetrocknet und calcinirt gab ein Sodasalz von 70 pC.

Die auf 3 Atome NaO, SO^3 nun anzuwendende Menge Kohle müfste so viel betragen, um von 2 Atomen nur die Schwefelsäure zu Schwefel, 1 Atom aber gänzlich zu NaS zu reduciren, also von 12 Atomen Sauerstoff, welche darin enthalten sind, 10 zu entziehen. Dazu kämen dann noch 3 At. O von 1 At. Fe^2O^3. Wendet man mehr als 1 At. Fe^2O^3 an, z. B. nach Kopp $1^1/_2$ oder 2, so findet man in der Schmelze, je nach der angewandten Kohlenmenge oder dem Zutritte reducirender Ofengase, entweder metallisches Eisen oder Eisenoxydoxydul (Fe^3O^4 oder FeO, Fe^2O^3, Magneteisen), wie man deutlich sieht, wenn man, nach dem Aufweichen der Schmelze in reinem Wasser, das leichte Schwefeleisen abschlämmt, wo entweder schwamm- und blattförmiges metallisches Eisen oder schwarze schwere magnetische Schuppen von Fe^3O^4 zurückbleiben.

Nach Unger*) bildet sich bei der Reduction des schwefelsauren Natrons durch Kohle bei mäfsiger Glühhitze nur

*) Diese Annalen LXIII, 242.

Kohlensäure, und auch mir schien es bei diesen Versuchen, dafs ein danach berechneter Zusatz von Kohle hinreichend war. Indefs läfst sich die anzuwendende Menge doch nur durch Probiren finden, weil in einem Flammofen sehr viel davon unnütz verbrennt. Es wird nun nicht sehr schwer sein, sie für einen Ofen, dessen Zug man kennt, zu ermitteln, und sobald die Schmelze von guter Beschaffenheit ist, kann man sie durch Herausziehen aus dem Ofen der weiteren Einwirkung von Sauerstoff oder auch reducirenden Gasen entziehen. Im Kleinen aber ist das alles viel schwieriger; man mufs die Proben im Tiegel erkalten lassen, und da sind sie je nach der Feuerung entweder oxydirenden oder reducirenden Einflüssen ausgesetzt. Walten die letzteren vor, so wird die Schmelze sehr reich an NaS, indem NaO sich zu Na reducirt, welches dem FeS Schwefel entzieht, so dafs man sehr viel metallisches Eisen bemerkt; siehe Versuch 6.

Die Schmelze greift irdene Tiegel sehr heftig an. Ich habe daher den Platintiegel angewandt, welcher auch glücklicher Weise nur unbedeutend angegriffen ward. Ich setzte ihn in einen tiefen hessischen Tiegel, bedeckte ihn stark mit Sand, und oben mit einer Lage Kohlen, und verklebte mit Thon. Er ward dann etwa eine Stunde mit Holzkohlen roth geglüht, wobei Silberschmelzhitze nicht erreicht ward. So gelang es, einigermafsen übereinstimmende Resultate zu erhalten. Bei der Unmöglichkeit indefs, die Menge der Kohle richtig zu treffen und oxydirende oder reducirende Einwirkung ganz auszuschliefsen, mufs ich eine nachsichtige Beurtheilung in Anspruch nehmen. — Wenn ich den Platintiegel ganz in Kohlenklein verpackte, wurden die Schmelzen schon sehr schlecht (reich an NaS). Kopp macht schon darauf aufmerksam, dafs man einen Ueberschufs an Kohle vermeiden müsse, weil dadurch, trotz der Gegenwart einer hinreichenden Menge von Eisenoxyd, die Bildung von Schwefelnatrium

begünstigt werde, giebt aber keine Erklärung dieser Erscheinung, die auch in der That nach seiner Theorie nicht zu erklären ist. Ich habe die Resultate einiger stark reducirten Proben angeführt (2; 5; 6).

3 Atome NaO, SO^3 und 2 At. Fe^2O^3 oder 4 At. Fe.

1a. 2,136 NaO, SO^3,
1,60 Fe^2O^3,
0,50 Holzkohlenpulver gaben 2,91 Schmelze. Sie ward in Wasser aufgeweicht, chemisch-reines Kochsalz bis zur Klärung zugesetzt, filtrirt und mit Kochsalzlösung ausgewaschen, bis diese nicht mehr alkalisch auf Curcumapapier reagirte. Das Filtrat ward zu einem Liter aufgefüllt. Bei den damit angestellten Titrirversuchen wurden Mohr's Vorschriften in seinem Lehrbuch der Titrirmethode befolgt.

1) 250 CC. erhielten 10 CC. Normal-Kleesäure, womit sie so lange erhitzt wurden, bis aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden war. Sie erforderten dann rückwärts bis zur Bläuung der Lackmustinctur 4,4 CC. Natron, gebrauchten also 5,6 Kleesäure, was fürs Ganze 22,4 beträgt, entsprechend 0,519 Natrium als kohlensaures, ätzendes und unterschwefligsaures Natron und Schwefelnatrium.

2) 250 CC. wurden mit Chlorbaryum gefällt. Der kohlensaure Baryt ward filtrirt und ausgewaschen. Er erhielt 10 CC. Normal-Salzsäure, worin er sich klar löste, zum Beweis, dafs die Schmelze kein schwefelsaures Natron mehr enthielt. Nachdem die Kohlensäure durch Erhitzen verjagt war, wurden 6,6 CC. Natron erfordert. Es waren also verbraucht 3,4 CC. Säure, für das Ganze also 13,6 CC. = 0,7235 kohlensaures Natron.

Unterschwefligsaurer Baryt war bei dem geringen Gehalt an unterschwefligsaurem Natron nicht mit niedergefallen.

3) 250 CC. wurden mit kohlensaurem Kupferoxyd geschüttelt, welches sich durch Bildung von Schwefelkupfer

schwärzte. Ich gebrauchte dazu ein käufliches Bergblau, welches aus gepulvertem Kupferlasurerz mit ein wenig Quarz bestand. Es hatte den Vorzug vor Kupferoxyd, dafs es schon in der Kälte das Schwefelnatrium zersetzte, und zwar ganz vollkommen. Es ward abfiltrirt, ausgewaschen und mit dem Filter durch längeres Kochen mit Königswasser oxydirt. Die erzeugte Schwefelsäure ward dann mit Chlorbaryum bestimmt, wo 0,085 schwefelsaurer Baryt erhalten wurden = 0,0116 Schwefel, also im Ganzen 0,0464. — Das Filtrat vom Schwefelkupfer ward mit Essigsäure neutralisirt, doppelt-kohlensaures Natron und Stärkelösung zugesetzt und dann Jodlösung bis zur Bläuung. Es wurden 2 CC. Jodlösung verbraucht, welche 0,94 Normal-Arseniklösung *) gleich waren. Diese entsprechen 0,009 unterschweflige Säure (S^2O^2) oder fürs Ganze 0,036. Da die unterschweflige Säure sich erst während des Auslaugens gebildet hat, ist sie als Schwefel zu berechnen. Sie enthält 0,024. Zusammen sind also 0,07 Schwefel gefunden = 0,17 Schwefelnatrium (NaS), und diese erfordern wieder 4,3 CC. Normal-Kleesäure.

4) 250 CC. erhielten 10 CC. Normal-Arseniklösung und Salzsäure. Es schlug sich Schwefelarsenik (AsS^3) nieder, welches abfiltrirt ward. Das Filtrat ward mit kohlensaurem Natron übersättigt, Stärkelösung zugesetzt und nun mit Jodlösung blau titrirt, wozu 15,7 CC. erforderlich waren. Da ein Gemisch von unterschwefligsaurem Natron, Arseniklösung und Salzsäure in der Kälte nur sehr langsam Schwefelarsenik absetzte, so ist in diesem Versuch, wo nur eine sehr geringe Menge S^2O^2 gegenwärtig war, dieselbe wohl noch unzersetzt im Filtrat enthalten gewesen, und sind daher die im Versuch 3 dafür gefundenen 2 CC. Jodlösung hier abzuziehen. Darnach wären für überschüssig angewandte Arseniklösung nur

*) 10 Normal-Arseniklösung = 21,2 Jodlösung.

13,7 CC. Jodlösung zu berechnen = 6,4 CC. Arsenik. Diese von den angewandten 10 CC. abgezogen, bleiben 3,6 CC. = 0,0086 S als NaS, also fürs Ganze 0,034 *), und diefs mit den als S^2O^2 in Nr. 3 erhaltenen 0,046 machte 0,08. Der vorige Versuch, welcher 0,07 gab, mufste genauere Resultate geben, und ich führe diesen nur an, weil er beweist, dafs kein Mehrfach-Schwefelnatrium in der Lauge enthalten war, wofür auch die Farblosigkeit derselben spricht.

Es waren also nach 1) im Ganzen verbraucht :

	22,4 CC. Säure	
für NaO, CO^2	13,6,	
NaS erforderte	4,3,	bleibt für
NaO	4,5	= 0,1404 NaO oder 0,104 Na.

Der Rückstand von der Auslaugung mit Kochsalzlösung ward durch verdünnten Alkohol von letzterer befreit, bis Silbersolution nicht mehr gefällt ward. Ich trocknete ihn darauf über Schwefelsäure. Er wog nun 2,31. Wiewohl dabei nun nicht, wie beim Trocknen bei 100° C., Entzündung eintrat, so war er doch gelbbraun geworden und fast ganz oxydirt. Wasser zog NaO, S^2O^2 aus. Salzsäure entwickelte sehr wenig Schwefelwasserstoff, löste Eisenoxydhydrat auf und liefs viel Schwefel, welcher sich in Kalilauge löste, ohne Kohle zurück zu lassen. Schwefelsäure war indessen *nicht* gebildet worden. Kopp giebt in seiner Abhandlung Formeln über die Oxydation des schwarzen Rückstandes an der Luft, welche hiermit nicht übereinstimmen, aber augenscheinlich auf blofsen Vermuthungen beruhen.

1,5 des Rückstandes wurden in einer Platinschale geröstet, was sehr leicht ging. Dabei bildete sich ziemlich viel schwefelsaures Eisenoxydul und Oxyd. Nach dem Aufweichen in Wasser ward, ohne zu filtriren, mit Salpetersäure

---

*) Mohr's Titrirmethode I, 301.

das Eisenoxydul oxydirt, mit Ammoniak gefällt, filtrirt und geglüht, wo 1,03 Fe^2O^3 erhalten wurden, was auf 2,31 Rückstand 1,586 oder 1,11 Fe beträgt (angewandt 1,12). Das Filtrat abgedampft und geglüht liefs 0,345 schwefelsaures Natron, was für 2,31 = 0,531 ausmacht = 0,173 Na.

0,5 Rückstand mit Salpeter und kohlensaurem Natron verbrannt, gab 0,638 BaO, SO^3 = 0,0878 Schwefel, was für 2,31 = 0,405 S. Dazu die 0,07 in der Lauge gefundenen macht 0,475. In den angewandten 2,136 NaO, SO^3 waren 0,48 S enthalten; also hat sich kein Schwefel bei der Schmelzung verflüchtigt, was übrigens auch bei der Gegenwart von kohlensaurem und ätzendem Natron nicht zu erwarten war.

Es sind also gefunden worden:

0,7235 NaO, CO^2	0,315 Na	0,419		
0,1404 NaO	0,104 „			
0,1700 NaS (gelöst)	0,099	0,272	0,189 S	
0,2920 (ungelöst)	0,173			
1,1200 Fe	0,691			
0,2910 S an Fe gebunden				
2,7369.				

Da 2,91 Schmelze erhalten waren, ergiebt sich ein Ueberschufs von 0,174 = Sauerstoff. Wie ich schon erwähnt habe, kann man aus der Schmelze Schuppen von Magneteisen (Fe^3O^4) herausschlämmen.

Es waren in den angewandten 3 Atomen NaO, SO^3 = 2,136 enthalten 0,696 Na, davon sind 0,691 wieder erhalten, also hat wohl keine Verflüchtigung davon beim Schmelzen stattgefunden.

2 Atome Na = 0,464 müfsten erhalten sein als NaO, CO^2 und NaO, wenn meine oben gegebene Erklärung des Processes richtig wäre. Dazu sind 0,419 nun freilich nur eine rohe Annäherung; indefs spricht diefs auch nicht dagegen, da die Schmelzung nicht lange genug gedauert haben kann,

so dafs die Reaction nicht beendet war. Spätere Versuche kommen den erforderten Zahlen näher.

1 b. Es wurden abermals 2,136 NaO, SO^3, 1,6 Fe^2O^3 und 0,5 Holzkohle geschmolzen. Die Schmelze wog 3,1. Sie ward mit Wasser befeuchtet in Kohlensäuregas gebracht. Der dazu angewendete Apparat bestand in einer tubulirten Glasglocke. Der Platintiegel mit der Schmelze ward auf einem Untersatz dem oberen Theil der Glocke möglichst nahe gebracht. Im Tubulus war eine mit einem Quetschhahn versehene Caoutchoucröhre befestigt, durch welche nun das Wasser so hoch empor gesaugt ward, als es möglich war, ohne in den Tiegel zu treten, worauf die Glocke dann mit Kohlensäure gefüllt wurde. Ganz entfernen liefs sich die atmosphärische Luft so freilich nicht, wefshalb denn auch etwas unterschwefligsaures Natron in der Lauge gefunden ward. — Die energische Einwirkung des Wassers und der Kohlensäure auf die Schmelze ist sehr merkwürdig. In kurzer Zeit berstet sie auf und schwillt gewaltig an. Die Kohlensäure wird sehr rasch absorbirt und es entwickelt sich viel Schwefelwasserstoff. Die Masse wurde bald weifs und trocken. Sie ward nun wieder befeuchtet und wiederholt mit Kohlensäure behandelt, so lange diese noch verschluckt wurde. Der vollständige Erfolg beruht indefs darauf, dafs die Masse immer ein Pulver bildet, aber keinen Brei, welcher der Kohlensäure nicht zugänglich ist. Das kann nun im Grofsen nicht schwer zu bewirken sein, aber bei so kleinen Proben sind ein Paar Tropfen Wasser schon leicht zu viel. Es lassen sich daher von denselben keine sehr genauen Resultate verlangen.

Die Masse ward nun mit kaltem Wasser ausgelaugt. Der schwarze Rückstand hat, wenn die Kohlensäuerung hinreichend lange gedauert hat, seine emulsive Beschaffenheit verloren und ist viel dichter, als der mit Kochsalz erhaltene. Das Filtrat ward zu 500 CC. aufgefüllt. Es war darin aufser

kohlensaurem Natron etwas schwefelsaures und unterschwefligsaures, aber kein Schwefelnatrium.

1) 300 CC. mit 20 CC. Normal-Kleesäure erhitzt erhielten rückwärts 5,2 Natron, verbrauchten also 14,8 Säure, fürs Ganze 24,66.

2) 100 CC. mit Stärkelösung erforderten 0,7 CC. Jodlösung, also 500 CC. = 3,5 = 1,65 Arseniklösung = 0,016 S^2O^2. Diese erfordern zu NaO, S^2O^2 — 0,01 NaO = 0,33 CC. Kleesäure. Diese abgezogen von 24,66, bleiben 24,33 für NaO, CO^2 = 1,294.

3) 100 CC. mit Salzsäure und Chlorbaryum gaben 0,025 BaO, SO^3, 500 CC. also 0,125 = 0,076 NaO, SO^3.

Der ausgelaugte Rückstand getrocknet wog 2,34. Davon 1,8 geröstet und wie in dem vorigen Versuch (1 a) behandelt, gaben 1,225 Fe^2O^3 und 0,28 NaO, SO^3, was für 2,34 ausmacht 1,59 Fe^2O^3 (angewandt 1,6) und 0,364 NaO, SO^3 = 0,118 Na oder 0,198 NaS.

Es sind also erhalten:

1,294 NaO, CO^2	= 0,564 Na	—	0,39 S
0,076 NaO, SO^3	= 0,024		0,017 „
0,026 NaO, S^2O^2	= 0,007		0,010 „
0,198 NaS (ungelöst)	= 0,118		
	0,713, angewandt 0,696.		

Wenn die Lauge verdunstet und das Salz calcinirt würde, so nähmen die 0,026 NaO, S^2O^2 — 0,017 NaO, CO^2 weg zur Bildung von 0,047 NaO, SO^3 (1 Atom NaO, S^2O^2, 1 Atom NaO, CO^2 und 4 O = 2 NaO, SO^3) und liefsen ein aus 0,123 NaO, SO^3 und 1,277 NaO, CO^2 bestehendes, also 92 pC. von letzterem enthaltendes Sodasalz.

Zieht man von den angewandten 2,136 NaO, SO^3 die mit dem Eisenoxyd zurückerhaltenen, wieder in den Procefs zurückkehrenden 0,364 ab, so hätten 1,772 NaO, SO^3 1,277 NaO, CO^2 gegeben. 1 Atom 71,2 also 51,3, anstatt 53,2 (1 Atom). Nun soll man bei Leblanc's Procefs von 100

NaO, SO^3 150 rohe Soda erhalten. 71,2 würden also 106,8 geben, welche nach 38 pC. = 40,5 NaO, CO^2 enthielten, so dafs 12,7 = 23,8 pC. verloren gegangen wären, während der Verlust hier nur 1,9 betrüge. Im Grofsen wird der letztere nun allerdings gröfser ausfallen, aber es ist sehr wahrscheinlich, dafs derselbe bedeutend geringer sein wird, als bei Leblanc's Verfahren, weil ein Ueberschufs an Kohle vermieden wird, welcher — die rohe Soda hält noch unverbrannte Kohle — durch Reduction und Verflüchtigung von Natrium wohl den gröfsten Theil des Verlustes bei letzterem verursacht.

Unger*) fand in 100 roher Soda 17,89 Na und 14,58 S. 150 würden also 26,83 Na und 21,87 S enthalten. Die dazu verwandten 100 NaO, SO^3 hielten aber 32,5 Na und 22,4 S. Während vom S nur wenig verloren gegangen ist, sind vom Na 5,7 oder 17,5 pC. fort, welche danach nur als Na verflüchtigt sein können, wenn anders die Angabe, dafs 100 schwefelsaures Natron 150 rohe Soda geben, bei der von Unger analysirten richtig war. Da der ganze Verlust 23,8 pC. betrug, kämen nur 6,3 auf andere Ursachen (Verschlackung durch Kiesel- und Thonerde, Bildung von NaO, SO^3). Die Temperatur, bei welcher die neue Mengung schmilzt, ist sicher auch niedriger als in den gewöhnlichen Sodaöfen, was ebenfalls einen geringeren Verlust hoffen läfst.

Von 0,696 = 3 At. Na im angewandten NaO, SO^3 sind 0,564 als NaO, CO^2 erhalten worden und 0,118 sind im unlöslichen Theile zurückgeblieben. Es hätten 0,58 und 0,116 sein sollen, wenn 6 Atome NaO, SO^3 5 Atome NaO, CO^2 gegeben hätten.

Im ersten Versuche 1a sind nun 0,419 Na als fertig gebildetes NaO, CO^2 und NaO in der Schmelze enthalten gewesen. Zieht man diese von 0,564 = 0,39 S ab, so

*) Diese Annalen LXXXI, 324.

bleiben 0,144 = 0,099 S, welche aus NaS entstanden sind. Der Schwefel davon ist als HS entwichen, und als verloren zu berechnen, beträgt danach der Verlust daran circa 25 pC. Rechnet man aber den im NaO, SO^3 und NaO, S^2O^2 dazu, so steigt er auf 30 pC.

Von den erhaltenen 1,294 NaO, CO^2 waren 0,723 als solches schon in der Schmelze, 0,57 sind aus NaO und NaS gebildet worden, und würden dazu 0,236 CO^2 nöthig sein, und wenn die letztere durch Verbrennen von Kohle dargestellt wird, 0,064 Kohlenstoff.

Da bei beiden Versuchen 1a und 1b keine Verflüchtigung von Natrium und bei 1a auch keine von Schwefel stattgefunden hat, habe ich bei den nun folgenden Versuchen den Auslaugerückstand nicht wieder analysirt, sondern nur das in die Lauge übergegangene kohlensaure und ätzende Natron und Schwefelnatrium bestimmt, das Eisen und den Rest des Schwefels und Natriums aber aus den angewandten Mengen berechnet. — Auch habe ich titrirte Normal-Salzsäure angewandt, nachdem ich mich überzeugt hatte, dafs bei der angewandten Verdünnung (10 CC. Normal-Salzsäure höchstens auf 100 CC. Wasser) sich bei der zur Verjagung der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs erforderlichen Erhitzung keine Salzsäure verflüchtigte. Es liefs sich dadurch die Analyse etwas abkürzen.

2a. Um die Wirkung eines gröfseren Zusatzes von Kohle zu versuchen, nahm ich 2,136 NaO, SO^3, 1,6 Fe^2O^3 und 0,6 Holzkohle. Die Schmelze wog 2,8. In Wasser aufgeweicht und mit Kochsalz zu 500 CC. filtrirt.

1) 200 CC. mit Bergblau, wie früher, gaben 0,238 BaO, SO^3 = 0,032 S, also 500 CC. 0,08 S.

Das Filtrat erhielt 21,5 Hundert Normal-Jodlösung = 0,02 S^2O^2, im Ganzen also 0,05 = 0,033 S. Summa 0,113 S = 0,275 NaS, worin 0,162 Na = 7 CC. Säure.

2) 300 CC. mit Chlorbaryum gefällt. Der kohlensaure Baryt erhielt 20 CC. Salzsäure und dagegen 14,8 Natron, gebrauchte also 5,2 CC. Säure, also für 500 CC. 8,6 CC. = 0,456 NaO, CO^2 oder 0,199 Na. Die Salzsäure hatte ungelöst gelassen 0,061 BaO, SO^3 = 0,037 NaO, SO^3, was fürs Ganze 0,061 beträgt.

Das Filtrat vom kohlensauren Baryt, 10 CC. Salzsäure und 2 CC. Natron, gebrauchte also 8 CC. Säure, 500 CC. also 13,3 CC. Davon die 7 CC. für NaS ab, bleiben 6,3 CC. = 0,196 NaO = 0,146 Na. Also

0,456 NaO, CO^2	0,199 Na	0,345
0,196 NaO	0,146 „	
0,275 NaS gelöst	0,162	0,113 S
0,061 NaO, SO^3	0,019	0,013 „
0,287 NaS ungelöst	0,170	0,117 „
1,120 Fe		0,243 S
0,237 S		
2,632.		

2,632. Gefunden 2,8, also 0,168 O. — Als NaO, CO^2 und NaO sind hier nur 0,345 Na erhalten, in 1a aber 0,419. Dafs der gröfsere Kohlezusatz diesen Verlust und den entsprechenden gröfseren Gehalt an NaS durch Reduction von NaO zu Na, welches dann dem FeS Schwefel entzogen, bewirkt hat, wird dadurch bestätigt, dafs die Gesammtmenge des in Auflösung gegangenen Na = 0,526 nicht viel abweicht von der in 1a gefundenen (0,518). Wenn es auffallend erscheinen sollte, dafs die Reduction nicht zuerst auf das Eisenoxydoxydul wirkte, sondern auf das Natron, so ist darauf zu erwiedern, dafs die Verwandtschaft des Schwefels zum Natrium dabei mitwirkte. — Dafs Fe^3O^4 mit NaS zusammenschmelzen kann, ohne darauf zu wirken, beweist das Vorkommen desselben in der Schmelze, aus welcher man es herausschlämmen kann. Berthier*) giebt an, dafs, wenn

*) Berthier, Essais par la voie sèche, T. I, p. 192.

man FeS mit 1 bis 2 kohlensaurem Natron schmilzt, sich Schwefelnatrium aber *keine* Schwefelsäure bildet. Der Sauerstoff des Natrons mufs also vom Eisen aufgenommen sein, wahrscheinlich zu Fe^3O^4, da die Schmelze sehr magnetisch war.

2b. Der vorige Versuch wiederholt gab 2,997. Ward mit Kohlensäure behandelt und zu 250 CC. mit Wasser ausgelaugt.

1) 100 CC. erforderten 3 CC. Hundert Normal-Jodlösung = 0,0028 S^2O^2, fürs Ganze 0,007. Diese zu NaO, S^2O^2 bedürfen 0,0045 NaO = 0,14 CC. Salzsäure.

2) 150 CC. erhielten 20 CC. Salzsäure, dagegen 5,2 Natron, gebrauchten also 14,8 Säure, fürs Ganze also 24,66 CC. Davon ab 0,14 blieben 24,52 CC. = 1,304 NaO, CO^2 = 0,567 Na.

Schwefelsäure war nicht vorhanden. Also :

$$\left.\begin{array}{l} 1{,}304\ \mathrm{NaO},\ CO^2 = 0{,}567\ \mathrm{Na} \\ 0{,}0115\ \mathrm{NaO},S^2O^2 = 0{,}003\ \text{„} \end{array}\right\} 0{,}57. \quad \text{Also } 0{,}126 \text{ Na im Rückstand.}$$

Würde die Lauge eingetrocknet und calcinirt, so nähmen die 0,0115 NaO, S^2O^2 — 0,007 NaO, CO^2 weg, und bildeten damit 0,02 NaO, SO^3. Es würden 1,317 Sodasalz erfolgen, worin 1,297 NaO, CO^2 = 99 pC. Im vorigen Versuch 2a sind 0,345 Na als NaO, CO^2 und NaO gefunden. Diese von 0,567 Na = 0,391 S abgezogen, gäben 0,222 Na aus NaS entstanden = 0,153 S. Das macht 39 pC. Verlust an Schwefel. Rechnet man den als S^2O^2 hier gefundenen = 0,004 S mit, so stiege er auf 39,7.

Die Ausbeute an kohlensaurem Natron ist also dieselbe geblieben, wie in Versuch 1b, aber der Schwefelverlust ist bedeutend gestiegen, da er dort nur 25 pC. und, den S in SO^3 und S^2O^2 mitgerechnet, 30 pC. betrug.

3 Atome NaO, SO^3 und $1^1/_2$ Atom Fe^2O^3 oder 3 At. Fe.

3 a. 2,13 NaO, SO^3, 1,2 Fe^2O^3, 0,5 Holzkohle gaben 2,585. Mit Kochsalz zu 500 CC. :

1) 200 CC. mit Bergblau 0,071 BaO, SO^3 = 0,0097 S, fürs Ganze 0,024. Dzs Filtrat 7 CC. $^1/_{100}$ Jod = also im Ganzen 17,5 CC. = 0,0168 S^2O^2 = 0,011 S. Summa 0,035 = 0,085 NaS — 0,05 Na = 2,1 CC. Säure.

2) 300 CC. mit Chlorbaryum. Der kohlensaure Baryt erhielt 20 CC. Säure und 12,5 Natron = 7,5 CC. Säure, fürs Ganze also 12,5 CC. = 0,665 NaO, CO^2 = 0,290 Na.

Ungelöst 0,095 BaO, SO^3 = 0,058 NaO, SO^3, fürs Ganze 0,096. — Das Filtrat 10 CC. Säure 5,2 Natron, also 4,8 CC. Säure, fürs Ganze 8 CC. Ab 2,1 CC. für NaS = 5,9 CC. = 0,184 NaO = 0,136 Na.

0,665 NaO, CO^2	= 0,290 Na } 0,426	
0,184 NaO	= 0,136 „ }	
0,085 NaS gelöst	= 0,050	0,035 S
0,096 NaO, SO^3	= 0,031	0,021 „
0,319 NaS ungelöst	= 0,189	0,130 „
0,840 Fe		0,186 S
0,294 S		
2,483. Gefunden 2,585, also 0,102 O.		

3 b. Dieselbe Probe wiederholt gab 2,63. Mit CO^2 zu 250 CC. :

1) 100 CC. — 4,8 CC. $^1/_{100}$ Jod, das Ganze also 12 CC. = 0,01 S^2O^2. Diese erfordern 0,0065 NaO zu NaO, S^2O^2 = 0,2 CC. Säure.

2) 150 CC. — 20 CC. Säure 5,4 Natron, also 14,6 S, fürs Ganze also 24,33, ab 0,2 = 24,13 CC. = 1,283 NaO, CO^2 = 0,559 Na. Daraus mit Chlorbaryum 0,103 BaO, SO^3 = 0,063 NaO, SO^3, fürs Ganze = 0,105.

1,283 NaO, CO^2 = 0,559 Na
0,105 NaO, SO^3 = 0,034 Na — 0,022 S
0,016 NaO, S^2O^2 = 0,004 „ 0,006

0,597, also 0,099 im unlöslichen Rückstand.

Würde die Lauge eingetrocknet und calcinirt, so nähmen die 0,016 NaO, S^2O^2 — 0,011 NaO, CO^2 weg, zu 0,029 NaO, SO^3. Das Sodasalz würde 0,134 NaO, SO^3 und 1,272 NaO, CO^2, also 90 pC. enthalten.

In 3a sind 0,426 Na als NaO, CO^2 und NaO. Diese von 0,559 Na = 0,385 S, lassen 0,133 Na aus NaS = 0,092 S. Verlust an S = 23,8 und mit dem in SO^3 und S^2O^2 29,4.

4a. Eben so gab 2,67. Mit NaCl zu 500 CC.:

1) 200 CC. mit Bergblau 0,082 BaO, SO^3 = 0,0112 S, fürs Ganze 0,028. Das Filtrat 9,5 $^1/_{100}$ Jod = 0,0091 S^2O^2 = 0,006 S, fürs Ganze = 0,015 S. Summa 0,043 = 0,103 NaS — 0,06 Na = 2,6 CC. Säure.

2) 300 CC. mit Chlorbaryum. Der kohlensaure Baryt erhielt 10 CC. Salzsäure, 0,5 Natron, also 9,5 CC. Säure = 0,505 NaO, CO^2, fürs Ganze 0,842 = 0,366 Na.

Ungelöst blieben 0,2 BaO, SO^3 = 0,122 NaO, SO^3, fürs Ganze = 0,203. Das Filtrat 10 CC. Säure, 6,2 Natron, also 3,8 Säure, fürs Ganze 6,3 CC. Davon ab für NaS 2,6 CC., bleiben 3,7 CC. = 0,115 NaO = 0,085 Na.

0,842 NaO, CO^2	0,366 Na } 0,451		
0,115 NaO	0,085 „ }		
0,103 NaS gelöst	0,060		0,043 S
0,203 NaO, SO^3	0,066		0,045
0,201 NaS ungelöst	0,119		0,082
0,840 Fe			0,170
0,310 S			
2,614. Erhalten 2,67, also 0,056 O.			

4b. Eben so gab 2,61. Mit CO^2 zu 250 CC. :

1) 100 CC. 4,5 $^1/_{100}$ Jod, fürs Ganze = 11,25 = 0,01 S^2O^2. Diese erfordern 0,006 NaO zu 0,016 NaO, S^2O^2 = 0,2 CC. Säure.

2) 150 CC. 20 Salzsäure, 6 Natron, also 14 CC. Säure, fürs Ganze 23,3, davon 0,2 = 23,1 = 1,228 NaO, CO^2.

Dann 0,2 BaO, SO^3 = 0,122 NaO, SO^3, fürs Ganze 0,203.

1,228 NaO, CO^2	0,535 Na	
0,203 NaO, SO^3	0,066	0,045 S
0,016 NaO, S^2O^2	0,004	0,006
	0,605, also 0,091 im Rückstand.	

Sodasalz aus der Lauge berechnet sich zu 84 pC. NaO, CO^2.

Im vorigen Versuch 4a erhalten als NaO, CO^2 und NaO 0,451 Na. Diese ab von 0,535 Na = 0,3689 S, lassen 0,084 Na aus NaS = 0,0579 S, also Verlust an S = 15,7 pC. und mit SO^3 und S^2O^2 = 26 pC.

5a. Dieselbe Probe, bei welcher aber der Platintiegel ganz in Kohlenklein eingepackt gewesen war, wog 2,468. Mit NaCl zu 500 CC.

1) 200 CC. gaben mit Bergblau 0,373 BaO, SO^3 = 0,051 S, fürs Ganze 0,128. Das Filtrat 17 CC. $^1/_{100}$ Jod = 0,0163 S^2O^2, fürs Ganze = 0,0408 = 0,027 S, Summa 0,155 = 0,379 NaS = 0,224 Na = 9,6 CC. Säure.

2) 300 CC. mit Chlorbaryum. Der Niederschlag erhielt 10 CC. Salzsäure, worin er sich klar löste, und 4,3 Natron, also 5,7 CC. Säure = 0,303 NaO, CO^2, fürs Ganze = 0,505 oder 0,220 Na.

Das Filtrat 20 CC. Säure und 11,3 Natron, also 8,7 Säure, fürs Ganze 14,5. Davon 9,6 CC. für NaS, blieben 4,9 CC. = 0,152 NaO oder 0,113 Na.

Der ausgelaugte und dann mit Alkohol vom Kochsalz befreite Rückstand wog 1,87. Es wurden davon 1,0 bei gelinder Hitze geröstet und mit Wasser ausgelaugt, das Eisenoxydul mit Salpetersäure oxydirt und mit Ammoniak gefällt, wo 0,02 Fe^2O^3 erhalten wurden, für 1,87 = 0,0374. Diese als FeO, SO^3 angenommen entsprächen 0,015 Schwefel, welche verloren gehen würden, wenn beim Rösten desselben behufs der Schwefelsäurefabrikation die Hitze nicht gegen das Ende gesteigert würde.

0,505 NaO, CO^2	= 0,220 Na	0,333	
0,152 NaO	= 0,113 „		
0,379 NaS gelöst	= 0,224		0,155 S
0,238 „ ungelöst	= 0,139		0,096 „
0,840 Fe			0,251 S
0,229 S			
2,343. Erhalten 2,468, also 0,125 O.			

Siehe Versuch 2a. Die reducirenden Gase, welche sich aus dem nahe liegenden Holzkohlenklein entwickelten, haben dieselbe Wirkung hervorgebracht, wie dort eine Vermehrung des Kohlenzusatzes.

5 b. Dieselbe Probe, eben so behandelt, gab 2,47. Mit CO^2 zu 250 CC. :

1) 100 CC. 3,5 CC. $^1/_{100}$ Jod, fürs Ganze = 8,7 CC. = 0,0083 S^2O^2, welche erfordern zu NaO, S^2O^2 0,005 NaO = 0,17 CC. Säure.

2) 150 CC. 20 CC. Säure 6,3 Natron, also 13,7 Säure, fürs Ganze 22,8, davon 0,17 CC. = 22,63 CC. Säure = 1,203 NaO, CO^2 = 0,525 Na.

Schwefelsäure war nicht zugegen.

1,203 NaO, CO^2 = 0,525 Na

0,013 NaO, S^2O^2 = 0,004, also im Rückstand 0,167. Die Lauge eingetrocknet würde ein Sodasalz von 98 pC. geben.

In 5a waren als NaO, CO^2 und NaO erhalten 0,333 Na, diese abgezogen von 0,525 Na = 0,362 S lassen 0,192 Na, welche aus NaS entstanden sind = 0,132 S, also ein Verlust an S von circa 36,5 pC. und die S^2O^2 mitgerechnet 37.

Also ist wie in 2b ein schönes Sodasalz erhalten, aber mit grofsem Schwefelverlust.

6. Um die Wirkung einer noch stärkeren Reduction zu versuchen, verfertigte ich mir einen Kohlentiegel aus fein gepulvertem, nur 2 pC. Asche gebendem Anthracit und Schwarzpech. Die Masse ward erwärmt in einen kleinen eisernen Tiegel eingestampft und langsam in Kohlenpulver ausgeglüht. Die vorige Mengung kam unmittelbar in den Kohlentiegel, welcher mit einem aus einer Holzkohle geschnittenen Deckel bedeckt und lutirt ward. Die Schmelze war aufsen mit einer papierdicken glänzenden Haut von metallischem Eisen überzogen, welche sie wie eine Capsel einhüllte. Sie liefs sich herausnehmen, allein, da sich beim Auslaugen des Kohlentiegels zeigte, dafs Schmelze in diesen eingedrungen war, so nützte eine Wägung nichts. Die Schmelze wurde in Wasser aufgeweicht und das metallische Eisen abgeschlämmt. Da es sich so nicht sicher wägen liefs, weil es sich beim Trocknen oxydirte, so löste ich es in Salpetersäure, trocknete ein und glühte, wo ich 0,715 Fe^2O^3 = 0,50 Fe erhielt. Die Flüssigkeit, zu welcher auch der Auszug des Kohlentiegels kam, wurde mit Kochsalz geklärt und auf 500 CC. filtrirt.

1) 200 CC. gaben mit Bergblau 0,555 BaO, SO^3 = 0,0764 S, im Ganzen also 0,191. Das Filtrat 30 CC. $^1/_{100}$ Jod, also 500 CC. = 75 CC. = 0,072 S^2O^2 = 0,048 S. Summa = 0,239 S = 0,346 Na.

2) 300 CC. mit Chlorbaryum. Der Niederschlag erhielt 10 CC. Säure und 3,2 Natron, also 6,8 Säure = 0,361 NaO, CO^2, fürs Ganze = 0,602 = 0,262 Na. — Ungelöst waren

geblieben 0,091 BaO, SO^3 = 0,0555 NaO, SO^3, fürs Ganze = 0,092, worin 0,02 S und 0,03 Na. Das Filtrat erhielt 20 CC. Säure und 10,5 Natron, also 9,5 CC. Säure = 0,220 Na, fürs Ganze = 0,366. Davon ab die 0,346 Na als NaS in 1 gefunden, bleiben 0,02 Na = 0,026 NaO.

0,602 NaO, CO^2 0,026 NaO	0,262 Na 0,020 „ } 0,282.	
0,585 NaS gelöst	0,346	0,239 S
0,092 NaO, SO^3	0,030	0,020 „
0,064 NaS ungelöst	0,038	0,026 „
0,195 S 0,340 Fe } als FeS		0,285 S
0,500 Fe frei		
2,404.		

Hier ist die Entschwefelung von FeS durch Na sehr deutlich.

Von 2 Atomen Fe = 0,56 sind 0,22 ihres Schwefels beraubt worden. 1 Atom Fe 0,50 — 0,22 = 0,28 war überschüssig vorhanden. Es folgt aus diesem Versuch, dafs sich wirklich FeS und keine niedrigere Schweflungsstufe in diesem Procefs bildet, denn 0,195 S verlangen zu FeS 0,341 Fe und es sind hier 0,34 gefunden. Daraus und aus der, bei den gelungenen Versuchen 2 Atome Na als NaO, CO^2 und NaO von 3 Atomen NaO, SO^3 noch nicht ganz erreichenden Ausbeute, trotz des angewandten Ueberschusses von 1 bis 2 Atomen Fe, ergiebt sich, dafs es unnöthig war, zu 3 Atomen NaO, SO^3 mehr als 1 Atom Fe^2O^3 oder 2 Atome Fe anzuwenden, was die nun folgenden Versuche bestätigen.

3 Atome NaO, SO^3 und 1 At. Fe^2O^3 oder 2 At. Fe.

7a. 2,136 NaO, SO^3, 0,8 Fe^2O^3, 0,5 Holzkohle gab 2,295. Mit NaCl zu 500 CC. :

1) 200 CC. gaben mit Bergblau 0,146 BaO, SO^3 = 0,02 S, fürs Ganze = 0,05. Das Filtrat 12,5 $^1/_{100}$ Jod = 0,012

S^2O^2 = 0,008 S, fürs Ganze = 0,02. Summa 0,07 S = 0,171 NaS = 4,3 CC. Säure.

2) 300 CC. mit Chlorbaryum. Der Niederschlag erhielt 20 CC. Salzsäure, liefs 0,116 BaO, SO^3 = 0,07 NaO, SO^3, fürs Ganze = 0,116. Dann 10,1 CC. Natron, also 9,9 CC. Säure = 0,526 NaO, CO^2, fürs Ganze = 0,877 = 0,382 Na.

Das Filtrat 10 CC. Säure 5,8 Natron, also 4,2 Säure, fürs Ganze = 7 CC., davon ab 4,3 CC. für NaS = 2,7 CC. = 0,084 NaO = 0,062 Na.

0,877 NaO, CO^2	0,382 Na } 0,444	
0,084 NaO	0,062 „ }	
0,171 NaS gelöst	0,101	0,070 S
0,116 NaO, SO^3	0,037	0,026 „
0,192 NaS ungelöst	0,114	0,078 „
0,560 Fe		0,174 S
0,306 S		
2,298. Gefunden 2,295.		

7 b. Eben so gab 2,252. Mit CO^2 zu 250 CC. :

1) 100 CC. erhielten 4 CC. $^1/_{100}$ Jod = 0,0038 S^2O^2, fürs Ganze = 0,0095, welche zu NaO, S^2O^2 erfordern 0,006 NaO = 0,2 CC. Säure.

2) 150 CC. 20 CC. Salzsäure liefsen 0,103 BaO, SO^3 = 0,062 NaO, SO^3, fürs Ganze = 0,103. Dann 4,3 Natron, also 15,7 Säure, fürs Ganze = 26,1. Davon ab 0,2 CC. = 25,9 = 1,377 NaO, CO^2 = 0,600 Na.

1,377 NaO, CO^2	0,600 Na	= 0,414 S
0,103 NaO, SO^3	0,033 „	= 0,023 „
0,015 NaO, S^2O^2	0,004 „	= 0,006 „
	0,637 Na, also im Rückstand 0,059 Na.	

Sodasalz = 91 pC.

In 7a 0,444 Na als NaO, CO^2 und NaO gefunden, diese ab von 0,600 Na = 0,414 S, lassen 0,156 = 0,107 S, was

einen Verlust von 25,8 pC. des Schwefels beträgt. Mit SO^3 und S^2O^2 steigt er auf 30 pC.

8a. Eben so gab 2,280. Mit NaCl zu 500 CC. :

1) 200 CC. gaben mit Bergblau 0,095 BaO, SO^3 = 0,013 S. Das Filtrat erforderte 13,5 $^1/_{100}$ Jod = 0,0129 S^2O^2 = 0,0086 S. Summa = 0,0216 S, fürs Ganze = 0,054 = 0,132 NaS oder 0,078 Na = 3,4 CC. Säure.

2) 300 CC. mit Chlorbaryum. Der Niederschlag 20 CC. Säure und 9,8 Natron = 10,2 Säure = 0,5426 NaO, CO^2, fürs Ganze = 0,904 = 0,394 Na. Ungelöst waren geblieben 0,088 BaO, SO^3 = 0,0537 NaO, SO^3, fürs Ganze = 0,09 = 0,029 Na und 0,02 S.

Das Filtrat 10 CC. Säure 6 Natron, also 4 Säure, fürs Ganze = 6,6 CC. Davon ab 3,4 für NaS, bleiben 3,2 = 0,099 NaO = 0,074 Na.

0,904 NaO, CO^2	0,394 Na } 0,468	
0,099 NaO	0,074 „ }	
0,132 NaS gelöst	0,078	0,054 S
0,090 NaO, SO^3	0,029	0,020 „
0,204 NaS ungelöst	0,121	0,083 „
0,560 Fe		0,157 S
0,323 S		
2,312. Gefunden 2,28.		

Eine Probe mit Kohlensäure wurde nicht gemacht. Zieht man von den in 7b als NaO, CO^2 gefundenen 0,600 Na = 0,414 S, die hier als NaO, CO^2 und NaO erhaltenen 0,468 ab, so bleiben 0,132 Na, welche aus NaS entstanden sind, = 0,091 S. Das wären circa 22 pC. Verlust und, die SO^3 und S^2O^2 mitgerechnet, 27 pC.

9a. Eben so gab 2,195. Mit NaCl zu 500 CC. :

1) 200 CC. gaben mit Bergblau 0,21 BaO, SO^3 = 0,0289 S, also fürs Ganze = 0,072. Das Filtrat 26,8 $^1/_{100}$ Jod = 0,0257

S^2O^2, fürs Ganze 0,0642 S^2O^2 = 0,043 S. Summa 0,115 = 0,281 NaS = 0,166 Na = 7,1 CC. Säure.

2) 300 CC. mit Chlorbaryum. Der Niederschlag 20 CC Salzsäure, worin er sich klar löste, und dagegen 12,1 Natron, also 7,9 Säure = 0,42 NaO, CO^2, fürs Ganze = 0,700 = 0,305 Na.

Das Filtrat 20 CC. Säure und 11,5 Natron = 8,5, fürs Ganze = 14,1, davon 7,1 ab für NaS, blieben 7 = 0,218 NaO = 0,162 Na.

0,700 NaO, CO^2	0,305 Na } 0,467		
0,218 NaO	0,162 „ }		
0,281 NaS gelöst	0,166		0,115 S
0,106 NaS ungelöst	0,063		0,043 „
0,560 Fe			0,158 S
0,322 S			
2,187. Gefunden 2,195.			

9b. Eben so wog 2,21. Mit CO^2 zu 250 CC.:

1) 100 CC. erhielten 3,5 $^1/_{100}$ Jod = 0,00336 S^2O^2, fürs Ganze = 0,0084. Diese erfordern 0,0054 NaO zu 0,0138 NaO, S^2O^2 = 0,17 CC. Säure.

2) 150 CC. 20 CC. Säure 2,4 Natron, also 17,6 Säure, fürs Ganze 29,33. Davon ab 0,17 = 29,16 CC. = 1,551 NaO, CO^2 = 0,676 Na.

Schwefelsäure war nicht vorhanden.

Also 1,551 NaO, CO^2 = 0,676 Na

0,013 NaO, S^2O^2 = 0,004 Na = 0,005 S,

daher im Rückstand 0,016. Sodasalz = 98,4 pC.

Im vorigen Versuch 9a waren 0,467 Na als NaO, CO^2 und NaO. Diese von 0,676 = 0,466 S, bleiben 0,209, entstanden aus NaS = 0,144 S = einem Verlust von 30,9 pC. und S^2O^2 mitgerechnet = 31,6 pC.

Die Zersetzung des NaS durch CO^2 ist hier beinahe vollständig gewesen.

In diesen drei Versuchen 7, 8, 9 ist also mit 1 Atom Fe^2O^3 oder 2 Atomen Fe dasselbe Resultat erhalten worden, wie mit 1½ oder 2 Atomen Fe^2O^3 (3 bis 4 At. Fe). In 8 und 9 sind 0,468 und 0,467 Na als NaO, CO^2 und NaO erhalten, was der Zahl 0,464, welche die von mir gegebene Erklärung : 2 NaO, NaS erfordert, sehr nahe kommt. Dafs bei den Versuchen mit 3 und 4 Atomen Fe keine Verwandlung des NaS durch den Ueberschufs an Eisen bewirkt wurde, scheint mir die Richtigkeit dieser Ansicht zu beweisen. Zu weiterer Bestätigung dient noch das Verhalten von schwefelsauren Alkalien gegen metallisches Eisen beim Schmelzen. d'Heureuse*), welcher hierüber Versuche angestellt hat, schmolz Eisen mit einem Ueberschufs von schwefelsaurem Kali und bestimmte dann die übrig gebliebene Schwefelsäure, woraus er schlofs, dafs :

KO, SO^3 und 3 Fe dabei KO, FeS und Fe^2O^3 bilden.

Ich habe diesen Versuch mit schwefelsaurem Natron wiederholt.

10. 6 Atome NaO, SO^3 = 4,26
 9 „ Fe 2,52 zerschnittener feiner Ei-
 6,78

sendraht wurden im Platintiegel bei mäfsiger Rothglühhitze geschmolzen. Der Tiegel war in einem hessischen in Sand vergraben. Die bei den früheren Versuchen angewandte obere Decke von Kohlenpulver wurde hier fortgelassen, der Deckel mit Thon verklebt.

Die schwarze Schmelze wog 6,865, es war also eine Gewichtsvermehrung von 0,085 eingetreten, welche aus Kohlensäure bestand. Beim Aufweichen in Wasser zeigte sich, dafs aller Eisendraht verschwunden war. Durch Abschlämmen des leichteren Schwefeleisens liefsen sich eine Menge

*) Diese Annalen LXVIII, 244.

schöner schwarzer glänzender Schuppen erhalten, welche sehr stark dem Magnet folgten. Verdünnte Salzsäure zog nur ein wenig Schwefeleisen daraus aus, in concentrirter lösten sie sich ohne Gasentwickelung. Die Auflösung enthielt Eisenoxydul und Oxyd. Es war also wohl Magneteisen (FeO, Fe^2O^3 oder Fe^3O^4), was auch die Analyse der Schmelze bestätigt.

Die schwarze Flüssigkeit, welche emulsiv war, wie die von der Sodaschmelze, wurde mit Kochsalz geklärt und zu einem Liter filtrirt.

1) 250 CC. mit Salzsäure und Chlorbaryum gaben 0,92 BaO, SO^3, also 1 Liter = 3,68 = 2,247 NaO, SO^3. Angewandt 4,26, also sind zersetzt 2,013, worin 0,655 Na und 0,452 S.

2) 250 CC. gaben mit Bergblau aus dem Schwefelkupfer 0,028 BaO, SO^3. 1 Liter = 0,112 = 0,015 S. Das Filtrat 14 CC. $^1/_{100}$ Jod, also 1 Liter = 56 CC. = 0,035 S. Summa = 0,05 = 0,122 NaS = 0,072 Na = 3,1 CC. Säure.

3) 250 CC. mit 10 CC. Salzsäure erhitzt, erhielten rückwärts 4,7 CC. Natron, verbrauchten also 5,3 Säure, also 1 Liter = 21,2 für NaO, NaO, CO^2 und NaS.

4) 250 CC. wurden mit Chlorcalcium gefällt, wo etwas kohlensaurer Kalk niederfiel. Durch starke Verdünnung wurde Fällung von Gyps vermieden. Der Niederschlag erhielt 5 CC. Salzsäure und 4 Natron, also 1 Säure, für 1 Liter = 4 CC. = 0,212 NaO, CO^2 = 0,092 Na = 0,088 CO^2. Letztere stimmen mit der gefundenen Gewichtszunahme der Schmelze 0,085. Das Filtrat erhielt 10 CC. Säure und 5,8 Natron, also 4,2 Säure, für 1 Liter = 16,8 CC. Dazu 4 CC. für CaO, CO^2 = 20,8 CC. Säure, also fast wie in Nr. 3. Letztere 21,2 mufste indefs genauer sein. Werden nun 3,1 für NaS und 4 für NaO, CO^2 = 7,1 davon abgezogen, so bleiben 14,1 CC. = 0,44 NaO = 0,327 Na.

Also sind gefunden :

2,247 NaO, SO^3

0,212 NaO, CO^2 0,092 Na } 0,419
0,440 NaO 0,327 „ }

0,122 NaS gelöst 0,072 } 0,236 0,050 S
0,277 NaS ungel. 0,164 } 0,113 „
0,655 0,163 S ab von 0,452 = 0,289

0,289 S } 0,794 FeS
0,505 Fe }
2,015 Fe

6,107, gefunden 6,865, also :
0,758 O
6,865.

0,419 Na als NaO und NaO, CO^2 aus NaO, SO^3 haben 3 Atome O verloren. 23,2 : 24 = 0,419 : 0,434 O.

0,236 Na als NaS aus NaO, SO^3, verloren 4 Atome O. 23,2 : 32 = 0,236 : 0,325 O, zusammen 0,759 (gefunden 0,758).

Der vom NaO, SO^3 abgegebene Sauerstoff findet sich also verbunden mit 2,015 Fe. Diese würden zu Magneteisen Fe^3O^4 erfordern 0,767 O.

Diese Zahlen sind erhalten von 2,013 NaO, SO^3, welche zersetzt worden waren. 3 Atome NaO, SO^3 = 2,136 würden demnach geben :

0,444 Na als NaO und NaO, CO^2
0,250 Na als NaS
0,306 S } als FeS
0,535 Fe }
2,132 Fe } als Fe^3O^4.
0,804 O }

Wäre die Zersetzung erfolgt nach der Formel :

3 Atom NaO, SO^3 und $9^1/_2$ At. Fe =

2 NaO — NaS — 2 FeS — $7^1/_2$ Fe + 10 O (15 Fe 20 O = 5 × Fe^3O^4),

so hätten erfolgen müssen :

0,464 Na als NaO und NaO, CO^2

0,232 Na als NaS

0,320 S }
0,560 Fe } als FeS

2,100 Fe }
0,800 O } als Fe^3O^4.

Das stimmt wohl hinreichend, um zu zeigen, dafs hier, wo die Reduction des NaO, SO^3 durch Eisen stattgefunden hat, dasselbe vorgegangen ist wie bei der Sodaschmelze durch Kohle, und läfst sich die Menge des entzogenen Sauerstoffs hier nachweisen.

Auch ergiebt sich daraus, dafs NaO, SO^3, sowie Fe^3O^4 das Doppelsulfür 2 FeS + NaS nicht beim Glühen zu oxydiren vermögen.

Ich will nun die Resultate der mit der Sodamengung ausgeführten Versuche zusammenstellen :

3 Atome NaO, SO^3 = 0,696 Na haben gegeben :

Mit Kochsalz.

Na in

Nr. a	Atome von Fe^2O^3	O als Fe^3O^4	NaO, CO^2 u. NaO	NaS u. NaO, SO^3	NaO, CO^2	NaO	NaO, SO^3	Gelöstem NaS	Ungelöstem NaS
1	2	0,173	0,419	0,277	0,315	0,104	—	0,099	0,173
3	1½	0,102	0,426	0,270	0,290	0,136	0,031	0,050	0,189
4	1½	0,056	0,451	0,245	0,366	0,085	0,066	0,060	0,119
7	1	—	0,444	0,252	0,382	0,062	0,037	0,101	0,114
8	1	—	0,468	0,228	0,394	0,074	0,029	0,078	0,121
9	1	—	0,467	0,229	0,305	0,162	—	0,166	0,063
2 *)	2	0,168	0,345	0,351	0,199	0,146	0,019	0,162	0,170
5 **)	1½	0,125	0,333	0,363	0,220	0,113	—	0,224	0,139
6 †)	1½	—	0,282	0,414	0,262	0,020	0,030	0,346	0,038

*) Erhielt 0,6 Kohle anstatt 0,5.

**) Der Tiegel in Kohle verpackt.

†) Im Kohlentiegel.

Mit Kohlensäure.

Nr. b	Atome von Fe^2O^3	Na in NaO, CO^2	Davon gebildet aus NaS	Na in NaO, SO^3 u. S^2O^2	Na im ungelösten Rückst.	Verlust an S pC.	Verlust an S, incl. SO^3 u. S^2O^2 pC.	pC. von NaO, CO^2 im Sodasalz
1	2	0,564	0,144	0,031	0,101	25	30	92
3	1½	0,559	0,133	0,038	0,099	23,8	29,4	90
4	1½	0,535	0,084	0,070	0,091	15,7	26	84
7	1	0,600	0,156	0,037	0,059	25,8	30	91
9	1	0,676	0,209	0,004	0,016	30,9	31,6	98,4
2 *)	2	0,567	0,222	0,003	0,126	39	39,7	99
5 **)	1½	0,525	0,192	0,004	0,167	36,5	37	98
Im Durchschnitt		0,575						

Die ersten 6 Versuche nähern sich nun wohl hinreichend den von der Theorie 3 NaO = 2 NaO — NaS erforderten Zahlen, 0,464 und 0,232. In den letzten 3 hat eine stärkere Reduction NaO in Na verwandelt und dieses dem FeS Schwefel entzogen.

Da von 3 At. NaO, SO^3 und 1 At. Fe^2O^3 durch die Kohle 13 At. O weggenommen werden, kann sich so viel Kohlensäure bilden, dafs es auffallend ist, die 2 Atome NaO nicht ganz damit gesättigt, sondern ätzendes Natron in der Schmelze zu finden. Graf Schaffgotsch***) hat gefunden, dafs Eisenoxyd aus kohlensaurem Natron beim Schmelzen Kohlensäure austreibt, die Verbindung Fe^2O^3, NaO bildend, welche mit Wasser in ätzendes Natron und Eisenoxyd zerfällt. Nach Berthier†) schmilzt Eisenoxydul gleichfalls damit zu einer homogenen grünlichen Masse. Er wandte einmal Spatheisenstein und ein anderes Mal 1 Atom Eisenoxyd mit 1 At. Eisen an. Ich habe letzteres wiederholt und mich über-

*) Erhielt 0,6 Kohle anstatt 0,5.

**) Der Tiegel in Kohle verpackt.

***) Gmelin, Bd. III, S. 256.

†) Berthier, Essais par la voie sèche, T. I, p. 492.

zeugt, dafs dabei Kohlensäure ausgetrieben wird. Diese Reaction könnte bei den Versuchen 1, 3, 4, 2, 5, bei welchen 2 und 1½ Atome Fe^2O^3 angewandt wurden und der Gewichtsüberschufs (Sauerstoff) der Schmelze über die berechneten Bestandtheile das Vorhandensein von Eisenoxyden anzeigt, die Bildung von ätzendem Natron bewirkt haben, aber sie pafst nicht auf 7, 8 und 9, bei welchen nur 1 Atom Fe^2O^3 gebraucht und kein Gewichtsüberschufs gefunden ward. Hier scheint Kohle davon die Ursache zu sein. Es wird nun aber kohlensaures Natron durch Glühen mit Kohle nicht causticirt. 1,064 = 2 Atome NaO, CO^2 wurden mit 0,3 Kohlenpulver in einem Platintiegel, welcher in einen hessischen in Kohlenklein verpackt war, stark in Kohlenfeuer roth geglüht, ausgelaugt und mit Chlorbaryum gefällt. Das Filtrat vom kohlensauren Baryt enthielt kein ätzendes Natron. Mit Lackmus versetzt ward es mit einem Tropfen Säure roth, und nachdem ich es mit einigen Cubikcentimetern davon erhitzt hatte, verlangte es wieder eben so viele Cubikcentimeter Natron zur Bläuung. — Der kohlensaure Baryt erhielt 20 CC. Normal-Salpetersäure und dagegen 2 CC. Natron; es waren danach 0,106 NaO, CO^2 als Na verflüchtigt, aber trotz dem kein caustisches Natron gebildet. Ich glaubte, Eisen würde wirksamer sein und schmolz defshalb 2,12 (4 At.) NaO, CO^2, 1,6 (2 At.) Fe^2O^3 und 0,3 Holzkohle bei starker Rothgluth. Die Kohle war verbrannt und das Eisen lag vollkommen reducirt als metallglänzender Schwamm am Boden des Tiegels, aber caustisches Natron war auch hier nicht gebildet. — Der Reduction des kohlensauren Natrons zu Natrium durch Kohle oder Eisen geht also die Verwandlung der Kohlensäure in Kohlenoxyd nicht voran, sondern sie erfolgt gleichzeitig.

In der Sodamengung sind nun aber Kohlensäure und Natron nicht bereits verbunden, sie vereinigen sich erst wäh-

rend der Schmelzung. Ist nun überschüssige Kohle vorhanden, so wirkt sie auf freie Kohlensäure, und diese wird, wenigstens von Holzkohle, schon bei mäfsiger Glühhitze in Kohlenoxyd verwandelt. — Die zu den meisten Proben angewandte Menge Holzkohle (0,5 = circa 0,4 C) war allerdings kaum mehr, als zur Reduction hinreichend sein sollte. 3 Atom NaO, SO^2 und 1 Atom Fe^2O^3, welche 13 Atom O abtreten, würden, falls CO^2 gebildet wird, $6\frac{1}{2}$ Atom C = 0,39 erfordert haben. Die reducirenden Ofengase, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sumpfgas, dringen aber in den Tiegel und nehmen an der Reduction Theil, so dafs Kohle dennoch überschüssig vorhanden sein und die Menge der Kohlensäure so vermindern konnte, dafs es zur gänzlichen Sättigung des Natrons daran fehlte. Dafs die Reaction bei diesem Sodaprocefs von der Bildung von Kohlensäure unabhängig ist, zeigt Versuch 10, wo Eisen den Sauerstoff aufnahm und sich gröfstentheils nur ätzendes Natron bildete.

In den Versuchen mit Kohlensäure hat diese einen bedeutenden Theil des Schwefelnatriums unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff in kohlensaures Natron verwandelt, in 1, 3, 4, 7 über die Hälfte, und in 9 fast die ganze Menge desselben. Es ist nun bei meinen Versuchen Kohlensäure im Uebermafs angewandt worden und hat sich doppeltkohlensaures Natron gebildet. Damit würde dem Fabrikanten nun nicht gedient sein, und ich habe mich auch überzeugt, dafs es zum Gelingen, d. h. zur Erhaltung einer von Schwefeleisen und Schwefelnatrium freien Lauge hinreicht, die Kohlensäuerung nur bis zur Bildung von einfach-kohlensaurem Natron zu treiben, und dafs doppelt-kohlensaures Natron mit befeuchteter Schmelze gerieben Schwefelwasserstoff entwickelt, dafs also Schwefelnatrium von ihm zersetzt wird.

Würde alles Schwefelnatrium von Kohlensäure zersetzt, so ginge $\frac{1}{3}$ des Schwefels als Schwefelwasserstoff ver-

loren (Versuch 9). Gelänge es aber, alles NaS im unlöslichen Rückstand zu lassen, so fände gar kein Verlust daran statt. Das soll nun nach Kopp wirklich der Fall sein, denn er redet von einer vollständigen Wiedergewinnung des Schwefels, mit Ausnahme des Verlustes durch Verzettelung. Indefs Schwefelwasserstoff entwickelt sich gleich zu Anfang bei der Kohlensäuerung, und ich kann nicht glauben, dafs es ohne Verwandlung eines bedeutenden Theils des NaS in NaO, CO^2 gelingen kann, dem Schwefeleisen seine emulsive Beschaffenheit zu nehmen und eine von Schwefelnatrium freie Lauge zu erhalten. Die durchschnittliche Ausbeute meiner Versuche an kohlensaurem Natron ist 0,575 Na, und ich glaube daher annehmen zu können, dafs man etwa $^5/_6$ des Natriumgehalts im angewandten schwefelsauren Natron als kohlensaures erhält. — 6 Atome NaO, SO^3 würden danach 5 Atome NaO, CO^2 geben, wovon 1 Atom aus NaS entstanden ist, und 1 Atom NaO, SO^3 würde in dem beim Rösten des Rückstandes bleibenden Eisenoxyd wieder erhalten. Von dem Schwefel in 5 Atomen NaO, SO^3 würde also der von 1 Atom oder 20 pC. verloren gehen, wozu dann noch der im unzersetzt in der Schmelze gebliebenen NaO, SO^3 und bei der Kohlensäurerung durch eingemengte atmosphärische Luft entstandene NaO, S^2O^2 käme, der aber, von mehr oder weniger gelungener Ausführung abhängig, sich nicht berechnen läfst. Meine Berechnungen des Schwefelverlustes steigen defshalb meist noch über 20 pC. Sie sind übrigens aus der Vergleichung von je 2 Proben a und b abgeleitet, deren vollkommen gleiche Zusammensetzung nicht bekannt war, und können daher nicht sehr sicher sein. — Die Versuche 2 und 5 mit stark reducirten Schmelzen zeigen, dafs auch diese gute Soda und reichliche Ausbeute bei der Kohlensäuerung liefern, dafs aber dann der Verlust an Schwefel viel höher steigt (39 und 36,5 pC.).

Für die Praxis möchte ich nun nach meinen Versuchen empfehlen, auf 3 Atome schwefelsaures Natron (213) nur 1 Atom Eisenoxyd (80) anzuwenden, indem dieses Verhältnifs ausreicht und in 7, 8 und 9 ein gutes Resultat lieferte. Die Schmelze wirkt nun aber durch das kohlensaure und ätzende Natron, welches sie, wie ich nachgewiesen habe, bereits fertig gebildet enthält, verbunden mit ihrer Leichtflüssigkeit, welche viel gröfser ist, als bei Leblanc's roher Soda, sehr corrodirend auf die thönernen Schmelzgefäfse. Die Schmelze, welche ich in solchen erhielt, war gewaltig mit Kiesel und Thonerde verunreinigt. Bei der Behandlung mit Kohlensäure werden diese nun zwar vollkommen abgeschieden und die Soda fällt ganz frei davon aus, aber sie bleiben beim Eisenoxyd und machen dessen öftere Erneuerung nothwendig. Es ist nun möglich, dafs der Ueberschufs von Eisenoxyd (2 Atome), welchen man nach Kopp in der englischen Fabrik anwendet, dadurch günstig wirkt, dafs er die Schmelze dickflüssiger und defshalb weniger fressend macht. Indefs sollte man glauben, das müsse sich auch bei der mit 1 Atom Eisenoxyd durch eine schwächere Feuerung erreichen lassen. Auch ist die Sache in einem Flammofen nicht so schlimm, wie in Tiegeln, die Schmelzung findet von oben herab statt, und die Sohle ist weniger der Hitze ausgesetzt, wie die Wände eines Tiegels. Ich sollte glauben, dafs es gelingen müfste, die Sohle aus einer dicken Gufseisenplatte mit aufgebogenem Rande bestehen zu lassen. Die Hitze, welche sie auszuhalten hat, ist gewifs nicht gröfser, als bei der Blutlaugensalzfabrikation, wo man solche Sohlen bereits anwendet*), und die Schmelze wirkt nur

*) Höfflmayr & Prückner, die Fabrikation des Blausalzes. Hof 1837, S. 23.

dann auf Eisen; wenn es an Kohle zur Reduction des schwefelsauren Natrons mangelt.

Der Zusatz von Kohle, wozu, da die vorzüglichere Holzkohle wohl nur selten billig genug wird zu beschaffen sein, eine möglichst aschefreie Stein- oder Braunkohle auszuwählen wäre, kann, wie ich schon erwähnt habe, nur durch Versuche im Grofsen für den benutzten Flammofen ermittelt werden. Es ist, wie gesagt, für die Qualität der Soda und die Ausbeute daran gleichgültig, ob die Schmelze durch einen zu grofsen Kohlezusatz reich an Schwefelnatrium geworden ist, da dasselbe leicht von Kohlensäure zersetzt wird, und der gröfsere Verbrauch an letzterer wird die Unkosten wenig vermehren. Aber der Schwefelverlust steigt dann sehr, und um diesen und die lästige Entwickelung von Schwefelwasserstoff möglichst einzuschränken, müfste man suchen, durch richtigen Kohlezusatz und passende Feuerung eine Schmelze zu erhalten, in welcher $^2/_3$ des Natriums im angewandten schwefelsauren Natron als kohlensaures und ätzendes Natron enthalten sind. Ich glaube, der Zeitpunkt, wo das schwefelsaure Natron eben verschwunden oder nur in ganz geringer Menge darin enthalten ist, würde eine solche von richtiger Beschaffenheit anzeigen. Auch würde es nicht viel Umstände machen, die Menge des NaO, CO^2 und NaO zu bestimmen. Man wägt eine dem angewandten Verhältnifs entsprechende Menge der Schmelze ab, weicht in viel Wasser auf, klärt mit von Erdsalzen freiem Kochsalz, filtrirt, verwandelt durch Chlorsilber das Schwefelnatrium in Chlornatrium und titrirt dann das Alkali mit Säure. Wollte man sehr genau verfahren, so könnte man noch das erzeugte unterschwefligsaure Natron in einem Theil der Lauge mit Jod bestimmen; doch ist diefs kaum nöthig.

Uebrigens müfste man auch nicht in den entgegengesetzten Fehler verfallen und zu viel schwefelsaures Natron

in der Schmelze lassen. Der Schwefelverlust kann dann (3 und 4) eben so hoch steigen, das schwefelsaure Natron verunreinigt die Soda und wird dem Fabrikanten nicht bezahlt.

Zur Kohlensäuerung möchte ich, anstatt des von Kopp beschriebenen Rostes, eine sehr lange flache Pfanne von Eisenblech vorschlagen, welche mit einem Gewölbe überspannt und mit dem Schornstein verbunden wäre. Die Schmelze würde darin, mit Wasser besprengt, einem Strom von Kohlensäure ausgesetzt, und so wie sie trocken wird, wiederholt befeuchtet, aber so, dafs nie eine breiige Masse entstände, welche der Kohlensäure nicht zugänglich sein würde. Soll die Kohlensäure durch Verbrennen von Coaks dargestellt werden, was mittelst eines Ventilatorgebläses geschieht, so müfste man suchen, die atmosphärische Luft möglichst ihres Sauerstoffs zu berauben, weil dadurch unterschwefligsaures Natron gebildet wird.

Sodafabrikanten, welche ihre Salzsäure nur schwierig verwerthen, könnten die Kohlensäure damit aus Kalkstein entwickeln. In Deutschland scheinen die Sodafabriken ihre Salzsäure noch meist verkaufen zu können, in England aber soll es viele geben, welche sie in Flüsse und Canäle entleeren. Bei Anwendung solcher Kohlensäure würde der Schwefelwasserstoff sich wahrscheinlich zu schwefliger Säure für die Bleikammer verbrennen lassen, was bei der durch Verbrennung von Coaks erhaltenen, wegen starker Verdünnung durch Stickgas, wohl nicht gelingen dürfte. Die Probe Nr. 9b hat 1,551 NaO, CO^2 gegeben = 0,676 Na, wovon 0,305 als solches in der Schmelze, 0,162 als NaO und 0,209 sind aus NaS, unter Verflüchtigung von SH, entstanden; also sind 0,371 Na mit Kohlensäure zu versehen = 0,35 CO^2 = 0,095 C. Diesen entsprechen 0,58 HCl oder 1,9 rohe verkäufliche Salzsäure zu 30 pC., wofür man aber 0,44 Schwefelsäurehydrat aus dem verbrannten SH in Abrechnung zu

bringen hätte. Danach könnte der Fabrikant berechnen, ob es sich für ihn lohnte, seine Salzsäure auf diese Weise zu verwenden.

Ich glaube kaum, dafs der Schwefelwasserstoff, in den hohen Fabrikschornstein geleitet, dem Fabrikanten Klagen seiner Nachbarn zuziehen würde. Beringer*) erzählt, dafs eine Holzessigfabrik bei Berlin essigsaures Natron durch Auflösen von Schwefelnatrium in Essig darstelle und den Schwefelwasserstoff ohne Beschwerde entweichen lasse. Es würde übrigens auch nicht schwierig sein, denselben durch Hinleiten über ein Feuer zu schwefliger Säure zu verbrennen, welche weniger lästig fällt.

Da das Schwefelnatrium in diesen Versuchen ganz leicht von Kohlensäure zersetzt ward, so liegt die Frage nahe, ob man nicht daraus Soda bereiten und das Eisen ganz entbehren könnte. Es soll diefs schon öfters, aber ohne Erfolg, versucht worden sein**).

Auf eine Auflösung von Schwefelnatrium, durch Schmelzen von schwefelsaurem Natron mit Kohle bereitet, wirkt Kohlensäure äufserst langsam ein. Löst man es aber in nur wenig kochendem Wasser, so erstarrt die Lösung beim Erkalten zu krystallisirtem NaS + 9 aq. Dieses gepulvert, wurde sehr leicht von CO^2 unter starker Entwicklung von SH zersetzt, aber das erhaltene NaO, CO^2 blieb gelb von einem Mehrfach-Schwefelnatrium. Es bildet sich nämlich bei der Schmelzung von NaO, SO^3 mit Kohle wenigstens bei mäfsiger Rothglühhitze sehr viel kohlensaures Natron und ein Schwefelnatrium mit mehr als 1 Atom S***). Ich erhielt

*) Diese Annalen LXXIV, 346.

**) Dumas, II, p. 472.

***) Diefs fand schon Gay-Lussac, siehe Gmelin, II, S. 95; Wittstock fand dasselbe bei schwefelsaurem Kali, ebend. S. 30.

z. B. bei einem Versuche von 7 Atomen NaO, SO^3 2 Atome NaO, CO^2 und 5 Atome Na mit 7 Atomen S (= 3 NaS + 2 NaS^2). Das NaS^2 schien von Kohlensäure nur sehr unvollständig zersetzt zu werden, wie etwa Mineralsäuren FeS, aber nicht FeS^2 (Schwefelkies) lösen. — Die erhaltene Soda liefs sich wohl weifs brennen, zeigte aber nur 90 pC. Wollte man nun auch diesen Verlust an Natron nicht achten, so könnte man doch eine so grofse Menge Schwefelwasserstoff nicht in die Luft entweichen lassen, man müfste ihn zu schwefliger Säure für die Schwefelsäurefabrikation verbrennen. Da dazu die durch Verbrennen von Kohle dargestellte Kohlensäure nicht anwendbar sein dürfte, müfste man sie schon aus Kalkstein entwickeln, und würde dazu wohl sämmtliche bei der Darstellung des NaO, SO^3 erhaltene Salzsäure verbrauchen. Diefs, verbunden mit dem widerlichen Geruch und der giftigen Wirkung des Schwefelwasserstoffs, läfst wenig Hoffnung, dafs dieser Procefs je im Grofsen gelingen werde.

Die Kohlensäure liefse sich aus dem Sodaofen selbst oder einem Kalkofen mittelst einer Saugevorrichtung (Ventilator oder archimedische Schnecke) gewinnen, indefs, da diese mit Steinkohlen geheizt werden, so würde die Reinigung von Rufs umständlich sein. Da nun nach meinen Versuchen (siehe 1 a und b), und auch nach Kopp's Angaben über die Fabrikationsresultate, nicht viele Coaks dazu nöthig sind (1 Centner auf 10 Centner kohlensaures Natron), so möchte ihre Anwendung wohl am räthlichsten sein. Indem man die Kohlensäure durch Hinleiten unter Laugenpfannen vorher abkühlt, kann man die entwickelte Hitze noch benutzen.

Das Rösten des Schwefeleisens im Rückstand geht ungemein leicht von Statten; es fängt schon bei 100° C. Feuer und brennt von selbst fort. Indefs ist es nöthig, gegen das

Ende die Hitze zu verstärken, um das schwefelsaure Eisenoxydul und Oxyd, welche sich dabei gebildet haben, zu zerstören. Nach Versuch 5 könnte man sonst damit etwa 5 pC. des Schwefels verlieren. Eine grofse Muffel, wie man sie zur Röstung der Arsenikerze gebraucht, möchte zu dieser Arbeit am brauchbarsten sein.

Hannover, den 10. Juli 1858.

Ueber die Constitution des flüchtigen Rautenöls; von *C. G. Williams* *).

Das flüchtige Rautenöl und seine Zersetzungsproducte sind durch verschiedene Chemiker untersucht worden. Will analysirte es vor längerer Zeit und leitete aus seinen Analysen die Formel $C_{28}H_{28}O_3$ ab. Die hauptsächlichste Untersuchung dieses Oels wurde durch Gerhardt ausgeführt, welcher es als das Aldehyd der Caprinsäure betrachtete. Die von Gerhardt und von Cahours beobachtete Bildung von Caprinsäure bei Einwirkung von Salpetersäure auf das Rautenöl ist als ein Beweis dafür angesehen worden, dafs letzteres 20 Atome Kohlenstoff enthalte. Es ist indessen klar, dafs diese Bildung von Caprinsäure lediglich beweist, dafs das Aldehyd mindestens 20 Atome Kohlenstoff enthält.

Einige Versuche, die in der Absicht angestellt wurden, gewisse neue Derivate des Aldehyds der Caprinsäure darzustellen, liefsen mich an der Richtigkeit der jetzt angenom-

*) Chem. Gaz. 1858, 159.

menen Formel des Rautenöls zweifeln. Bevor jene Versuche fortgesetzt wurden, nahm ich defshalb eine neue Untersuchung des Rautenöles selbst vor.

Um das darin enthaltene Aldehyd in reinem Zustande zu erhalten, wurde die Fähigkeit der Aldehyde, mit sauren schwefligsauren Alkalien Verbindungen einzugehen, benutzt. Das aus der Verbindung mit saurem schwefligsaurem Ammoniak wieder abgeschiedene Aldehyd wurde sorgfältig analysirt. Im Mittel von 8 sehr gut übereinstimmenden Analysen ergab sich seine Zusammensetzung :

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	77,71	C_{22}	132	77,65
Wasserstoff	13,07	H_{22}	22	12,94
Sauerstoff	9,22	O_2	16	9,41
	100,00		170	100,00.

Im Mittel von zwei Bestimmungen der Dampfdichte *) wurde diese = 5,870 gefunden; für $C_{22}H_{22}O_2$ und eine Condensation auf 4 Volume berechnet dieselbe sich = 5,874.

Das wie oben angegeben gereinigte Aldehyd wurde noch einmal in die Verbindung mit saurem schwefligsaurem Ammoniak übergeführt und wiederum daraus abgeschieden. Es ergab nun 77,67 pC. Kohlenstoff und 12,93 pC. Wasserstoff.

Hiernach enthält das Rautenöl ein Aldehyd von der Zusammensetzung $C_{22}H_{22}O_2$. Da nach den neueren Untersuchungen noch keine Säure aus der Reihe $C_nH_nO_4$ mit 22 Atomen Kohlenstoff isolirt worden und kein Derivat einer solchen, mit 22 Atomen Kohlenstoff, bekannt ist, gebe ich dem in jenem Aldehyd enthaltenen, dem Acetyl homologen Radical die Benennung *Enodyl.*

*) Um eine Oxydation der Substanz zu vermeiden, wurden die Ballons vor dem Eintauchen in das Bad mit Wasserstoffgas gefüllt.

Das Enodyl-Aldehyd ist eine farblose Flüssigkeit, deren Geruch an den von Früchten erinnert und von dem der Raute ganz verschieden ist. Sein spec. Gewicht ist 0,8497 bei 15°. Beim Schütteln erstarrt es bei 7° zu einer schneeweifsen, dem Campher ähnlichen Masse. Sein Siedepunkt liegt bei 213°.

Das Rautenöl giebt auch eine kleine Menge einer bei 232° siedenden Flüssigkeit, die das Aldehyd der Laurinsäure enthält. Letzteres wurde nicht ganz frei von der vorstehend besprochenen Substanz erhalten; es ergab :

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	78,1	C_{24}	144	78,26
Wasserstoff	12,9	H_{24}	24	13,04
Sauerstoff	9,0	O_2	16	8,70
	100,0		184	100,00.

Von den diese Aldehyde begleitenden, aber sich mit sauren schwefligsauren Alkalien nicht verbindenden Bestandtheilen des Rautenöls bestehen die flüchtigeren hauptsächlich aus einer mit dem Terpentinöl isomeren Substanz; die weniger flüchtigen scheinen einer mit Borneol isomeren Substanz homologe Hydrate zu sein.

Ausgegeben den 7. October 1858.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

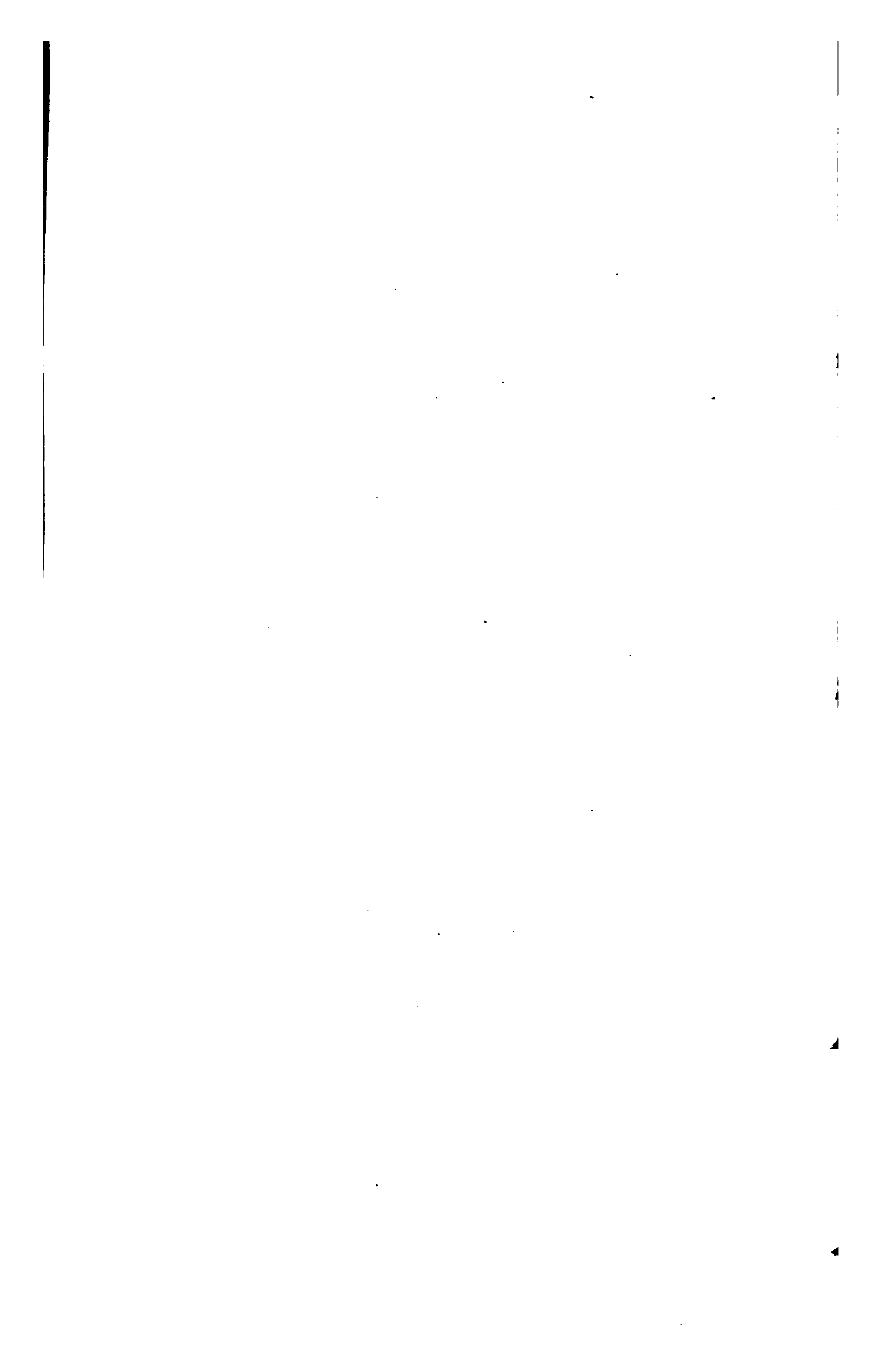
ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN
VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CVIII.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1858.



ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND XXXII.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1858.

Inhaltsanzeige des CVIII. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Seite

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CVIII. Bandes erstes Heft.

Ueber die Hyperjodide einiger Tetraammonium-basen;

von *R. Müller*,

Assistenten am chemischen Laboratorium der polytechnischen Schule zu Carlsruhe.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Weltzien habe ich, im Anschlusse an dessen frühere Arbeiten*) über die Hyperjodide der Tetraammoniumbasen des Aethyls und Methyls, einige Hyperjodide dargestellt, welche gleichzeitig mehrere Aetherradicale enthalten.

Herr Dr. Schabus hatte die Güte, das krystallographische und optische Verhalten dieser Verbindungen zu untersuchen.

Trimethyläthylammoniumtrijodid $N\begin{Bmatrix}C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\\C^4H^5\end{Bmatrix}J^3$. — Dieser Körper wurde erhalten durch die Einwirkung von 2 Aequivalenten Jod auf 1 Aeq. Trimethyläthylammoniumjodür in erwärmter alkoholischer Lösung, aus welcher sich derselbe

*) Diese Annalen XCI, 33; XCIX, 103.

beim Erkalten in kleinen Krystallen ausschied. Das Trimethyläthylammoniumtrijodid bildet sehr leicht zerbrechliche, rhombische Prismen von blauvioletter Farbe; dieselben sind in Alkohol ziemlich leicht löslich, von Wasser hingegen werden sie augenblicklich, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in grünes Pentajodid und Jodür zerlegt:

$$2\ N\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\\C^4H^5\end{matrix}\right\}J^3 = N\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\\C^4H^5\end{matrix}\right\}J^5 + N\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\\C^4H^5\end{matrix}\right\}J.$$

Umgekehrt wird beim Zusammenbringen äquivalenter Mengen von Pentajodid und Jodür in *alkoholischer* Lösung das Trijodid wieder gebildet, auf welche Weise letzteres in gröfserer Menge gewonnen wurde.

Die Verbindung schmilzt bei 64° C. ohne Zersetzung zu einer dunkelvioletten öligen Flüssigkeit.

Die Krystalle sind dunkelbraun, in dünnen Splittern bräunlichgelb gefärbt und etwas dichromatisch; Oberflächenfarbe blauviolett.

I. 0,5450 Grm. Substanz gaben mit PbO, CrO^3 verbrannt 0,2504 Grm. CO^2 und 0,1530 Grm. HO.

II. 0,3278 Grm. Substanz gaben 0,4908 Grm. AgJ.

		Berechnet	Gefunden	
C^{10}	60	12,79	12,54	—
H^{14}	14	2,98	3,12	—
N	14	2,98	—	—
J^3	381	81,25	—	80,91.

Bei der Bestimmung des Jods in diesen Hyperjodiden wurde die alkoholische Lösung derselben mit Schwefelwasserstoff in das Jodür der betreffenden Verbindung und Jodwasserstoff zersetzt, um beim nachherigen Fällen mit AgO, NO^5 die Bildung von etwas jodsaurem Silberoxyd zu verhindern, da dieses in geringer Menge in Wasser löslich ist.

Trimethyläthylammoniumpentajodid $N\left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\}J^5$ wird erhalten durch die Einwirkung von überschüssigem Jod auf das Jodür oder Trijodid des Trimethyläthylammoniums in erwärmter alkoholischer Lösung, oder, wie oben bereits erwähnt, durch die Einwirkung von Wasser auf das Trijodid.

Die Verbindung krystallisirt in quadratischen metallischglänzenden Blättchen mit prachtvollem grünlichem Lustre.

Das Pinakoïd 0 P, das Prisma ∞ P ∞ und eine schwach entwickelte Pyramide sind die Formen der Krystalle :

$$0\,P : P = 141^0 0'$$
$$\text{daraus } a = 0{,}5726.$$

Die Krystalle sind undurchsichtig, in sehr dünnen Schichten aufpolirt gelblich, in dickeren gelblichbraun gefärbt, die Oberflächenfarbe metallischgrün (grasgrün).

Bei der Untersuchung mit der dichroscopischen Loupe erscheinen dieselben dichromatisch; waren sie einige Zeit der Einwirkung des Lichts ausgesetzt, so wird die Oberfläche dunkelblau gefärbt, der Hauptreflex des ordinären Strahls bleibt fast vollkommen weifs und es ist demselben nun so weniger Grün beigemengt, je länger die Einwirkung des Lichtes gedauert hat. Nach etwa 2 Stunden verschwindet das Grün nahezu vollständig, das Blau des extraordinären Strahles dagegen erscheint dafür um so lebhafter; bei grofsem Einfallswinkel ist demselben etwas Roth beigemengt.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 68⁰ C.

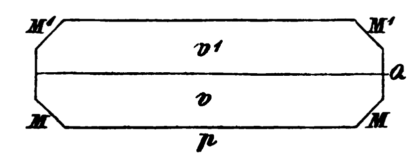
I. 0,4030 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,1242 Grm. CO^2 und 0,0152 Grm. HO.

II. 0,4800 Grm. Substanz gaben 0,7796 Grm. AgJ.

		Berechnet	Gefunden	
			I.	II.
C^{10}	60	8,30	8,17	—
H^{14}	14	1,94	2,34	—
N	14	1,94	—	—
J^5	635	87,82	—	87,75.

Trimethylamylammoniumtrijodid $N\left\{\begin{matrix} C^2\,H^3 \\ C^2\,H^3 \\ C^2\,H^3 \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\}J^3$ wurde durch längeres Erhitzen von Trimethylamin und Amyljodür in einer zugeschmolzenen Glasröhre im Oelbade bei 160° und nachheriges Behandeln des auf diese Weise erhaltenen Trimethylamylammoniumjodürs mit alkoholischer Jodlösung erhalten.

Die Verbindung krystallisirt in plattgedrückten rhombischen Prismen von dunkelbrauner Farbe und fettigem Ansehen, welche in Alkohol leicht, in Wasser fast gar nicht löslich sind. Das Pulver zeigt eine citrongelbe Farbe. Der Habitus der Krystalle ist meistens säulenförmig, zuweilen durch Vorherrschen von $\infty \bar{P} \infty$ blättchenförmig. Die gewöhnliche Combination besteht aus den Formen $\bar{P} \infty$ (*v*); ∞P (*M*); $\infty \bar{P} \infty$ (*p*) und $\infty \breve{P} \infty$ (*Q*).



Die Neigungswinkel dieser Flächen sind :

$p : v = 123^0 54'$
$v : v' = 112^0 12'$
$p : M = 142^0 14'$
$M : M = 104^0 28'$
$M : M' = 75^0 32'$
$M : Q = 127^0 46'$
$p : Q = 90^0\ 8'$.

Da die Krystalle nicht ganz vollkommen ausgebildet waren, so sind die angegebenen Winkel nur Näherungswerthe.

Die Krystalle zeigen Trichroismus; betrachtet man dieselben nämlich so, dafs die Lichtstrahlen bei aufrechter Stellung des Krystalles senkrecht zur Fläche *p* durchgelassen werden, so ist der ordinäre Strahl dunkelbraun, fast schwarz, der extraordinäre aber lichtrothbraun, der dritte Farbenton liegt zwischen beiden.

Schmelzpunkt 80° C.

0,1838 Grm. Substanz gaben 0,2529 Grm. AgJ.

		Berechnet	Gefunden
C^{16}	96	18,79	—
H^{20}	20	3,91	—
N	14	2,74	—
J^3	381	74,56	74,38 pC. J
	511	100,00.	

Das Pentajodid dieser Verbindung konnte auf gewöhnliche Weise nicht erhalten werden.

Triäthylmethylammoniumtrijodid $N\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\C^2H^3\end{matrix}\right\}J^3$ wurde auf ganz analoge Weise, wie die vorhergehenden Verbindungen erhalten.

Das Triäthylmethylammoniumtrijodid krystallisirt in blauvioletten quadratischen Blättchen, welche das Licht mit dunkelrothgelber Farbe durchlassen und in ihrem äufseren Ansehen viel Aehnlichkeit mit Tetramethylammoniumtrijodid haben.

Diese Verbindung besitzt unter den bisher aufgeführten Hyperjodiden den niedrigsten Schmelzpunkt, indem derselbe bei 62° C. gefunden wurde.

0,2522 Grm. Substanz gaben 0,3563 Grm. AgJ.

		Berechnet	Gefunden
C^{14}	84	16,90	—
H^{18}	18	3,62	—
N	14	2,82	—
J^3	381	76,66	76,38.

Wie das von Prof. Weltzien dargestellte Tetraäthylammoniumtrijodid bildet auch dieser Körper kein Pentajodid.

Zur besseren Uebersicht folgt eine Zusammenstellung der Schmelzpunkte verschiedener Hyperjodide :

Triäthylmethylammoniumtrijodid	$N\left\{\begin{matrix}(C^4H^5)^3\\ C^2H^3\end{matrix}\right\}J^3$	62° C.
Trimethyläthylammoniumtrijodid	$N\left\{\begin{matrix}(C^2H^3)^3\\ C^4H^5\end{matrix}\right\}J^3$	64° „
Trimethyläthylammoniumpentajodid	$N\left\{\begin{matrix}(C^2H^3)^3\\ C^4H^5\end{matrix}\right\}J^5$	68° „
Trimethylamylammoniumtrijodid	$N\left\{\begin{matrix}(C^2H^3)^3\\ C^{10}H^{11}\end{matrix}\right\}J^3$	80° „
Tetramethylammoniumtrijodid	$N(C^2H^3)^4J^3$	110° „
Tetramethylammoniumpentajodid	$N(C^2H^3)^4J^5$	126° „
Tetraäthylammoniumtrijodid	$N(C^4H^5)^4J^3$	142° „

Mit metallischem Quecksilber bilden die erwähnten Hyperjodide den von H. Risse in diesen Annalen kürzlich beschriebenen Quecksilberverbindungen ganz analoge Salze.

Auch bei der Einwirkung von Trimercuramin NHg^3 auf Methyljodür, Aethyljodür oder Amyljodür entstehen solche Quecksilberverbindungen, beispielsweise nach dem Schema :

$$N\left\{\begin{matrix}Hg\\ Hg\\ Hg\end{matrix}\right. + 4\ C^4H^5J = \left(N\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\ C^4H^5\\ C^4H^5\\ C^4H^5\end{matrix}\right\}J + 3\ HgJ\right)$$

eine Reaction, welche ganz derjenigen von Ammoniak auf Methyljodür, Aethyljodür u. s. w. entspricht.

Als ich Aethyljodür auf ein etwas HgO haltiges Trimercuramin, welches minder heftig explodirte, als das reine, und

von gelber Farbe war, einwirken liefs, erhielt ich gelbe Krystalle einer Quecksilberverbindung, welche sich in Weingeist ziemlich leicht lösten, von Wasser nicht zerlegt wurden, und deren Analyse ich folgen lasse :

0,4838 Grm. Substanz gaben 0,4818 Grm. AgJ und 0,1742 Grm. HgS.

Aus diesen Resultaten ergiebt sich die Formel :

$$\left(N \left\{ \begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix} \right\} J + 3HgJ \right)$$

		Berechnet	Gefunden
C^{16}	96	10,23	—
H^{20}	20	2,13	—
N	14	1,49	—
Hg^3	300	31,99	31,04
J^4	508	54,16	53,80.

Bei dem Versuche, welcher in einer zugeschmolzenen Glasröhre im Oelbade vorgenommen wurde, schied sich zugleich metallisches Quecksilber aus. Als ganz reines Trimercuramin zu dem Versuche verwendet wurde, löste sich dasselbe nach und nach vollständig in Jodäthyl auf, ohne gleichzeitige Abscheidung von metallischem Quecksilber. Eine gröfsere Menge reinen Trimercuramins explodirte indessen in einer kalten Nacht ohne äufsere Veranlassung von selbst und mit furchtbarer Heftigkeit, so dafs die weiteren Versuche mit demselben vorläufig unterbleiben mufsten.

Carlsruhe, im Juli 1858.

Ueber Blutlaugensalzfabrikation, das Schwefelcyankalium und den blauen Schwefel;

von Dr. *C. Noellner.*

Seit einer Reihe von Jahren in verschiedenen Blutlaugensalzfabriken thätig und mit der neuen Anlage solcher Etablissements beschäftigt, war es für mich von besonderer Wichtigkeit, für alle bei dieser interessanten Fabrikation auftretenden Erscheinungen auch immer die wahrscheinlichste Erklärung zu finden, da mit ihr auch die Methode der zweckmäfsigsten Darstellung gegeben ist.

Ich will es versuchen, nur die für die Theorie und Darstellung im Grofsen allgemein wichtigsten Momente herauszulesen, da ein weiteres Eingehen in die Einzelnheiten dieser Fabrikation, sowie auch in die bedeutend herangewachsene Literatur derselben, mehr in das Gebiet der technischen Chemie gehört. Wenn aber v. Liebig schon 1841 in diesen Annalen Bd. XXXVIII eine Theorie der Blutlaugensalzbildung aufstellte und dadurch auch dem Fabrikanten den Weg zur gröfstmöglichen Ausbeute zeigte, so mag es um so mehr gestattet sein, auch hier einige, bei Arbeiten m Grofsen gesammelte Erfahrungen niederzulegen, welche jene Ansichten vollkommen bestätigen und zugleich erweitern.

Bekanntlich hat v. Liebig zuerst dargethan, dafs in der bei der Blutlaugensalzfabrikation gebildeten Schmelzmasse nur Cyankalium vorhanden sein kann, und dafs erst beim Auflösen der Schmelze durch die Einwirkung des Wassers auf das in der Schmelze vorhandene Cyankalium und die eisenhaltigen Rückstände, das Blutlaugensalz gebildet wird.

Man war von einzelnen Seiten her lange bemüht, die Ansichten v. Liebig's in Zweifel zu ziehen; allein der

einfachste Beweis der Richtigkeit dieser Theorie liegt ohne Zweifel schon darin, dafs bei sorgfältiger Verarbeitung sehr reiner und an Stickstoff reichhaltiger Rohstoffe bisweilen Schmelzen erhalten werden können, welche nach dem sehr langsamen Erkalten *weifse Salzschichten* zeigen, die bei vorsichtiger Trennung von der schwarzen Schmelze genau wie *Cyankalium* mit den Bestandtheilen der angewandten Pottasche sich verhielten.

In jener Abhandlung zeigt v. Liebig ferner, wie die vorherige Verkohlung der Rohstoffe zur Blutlaugensalzfabrikation nur nachtheilig für die gröfstmögliche Ausbeute an Blutlaugensalz aus einem gewissen Quantum Rohstoffe ausfallen kann; dieser Nachtheil mufs um so gröfser werden, je höher die Temperatur bei Verkohlung der Rohstoffe war; da aber selbst bei der gröfsten Vorsicht die am Rande der Destillirgefäfse liegenden Rohstoffe schon zu stark erhitzt werden, noch ehe im Innern der Masse die Verkohlung beginnt, so sind die Nachtheile schon in dieser Beziehung unvermeidlich. Fragt man aber weiter nach den durch die Verkohlung zu erzielenden Vortheilen, so sind diese noch schwieriger einzusehen, da die Destillationsproducte bei genauer Berechnung so werthlos sind, dafs sie die Feuerung, Abnutzung der Gefäfse, Anlagecapital und Betriebskosten nicht einmal zu decken vermögen, noch viel weniger ein Gewinn damit zu erzielen ist, indem durch die immer mehr überhand nehmende Beleuchtungsmethode der Städte durch Steinkohlengas und das dabei als Nebenproduct abfallende sogenannte Gaswasser viel leichter und in gröfserer Menge Ammoniakpräparate jetzt gewonnen werden können, als die mit Thieröl durchdrungenen Destillationsproducte der thierischen Stoffe zu liefern vermögen. So liefert z. B. das bei der Gasbeleuchtung Hamburg's jährlich abfallende Gaswasser jetzt schon eine jährliche Ausbeute von 200,000 Pfund Sal-

miak, und läfst sich mit Gewifsheit annehmen, dafs diese Zahl, wie überall, mit Ausbreitung der Steinkohlengasbeleuchtung sich proportional noch steigern mufs.

Liefert aber das Ammoniak im gasförmigen Zustande schon mit Kohle in der Glühhitze Blausäure und bei Gegenwart von Kali *Cyankalium*, so geschieht diefs natürlich noch viel leichter mit dem verdichteten Stickstoff, wie er in den Rohstoffen enhalten und noch ehe er Gasgestalt als eine flüchtige Ammoniakverbindung angenommen hat; und wenn auch im Innern der verkohlenden Hornmasse während des Schmelzprocesses Ammoniak in Gasform auftritt, ist es immer mit Kohle und Kali so umgeben, dafs nur durch sorgloses Eintragen der Rohstoffe in das glühend schmelzende Kali und Erniedrigung der Temperatur unter den Grad, wobei das Ammoniak in Cyan umgewandelt wird, so grofse Mengen für die Blutlaugensalzbildung verloren gehen können, dafs die Verkohlung der Rohstoffe noch nutzbringendere Resultate liefern könnte.

Noch viel weniger möchte für die Praxis ein reeller Nutzen durch die vorherige Umwandlung alles in den thierischen Stoffen enthaltenen Stickstoffs in Ammoniak und Cyanammonium u. s. w., wie neuerdings vorgeschlagen, zu erblicken sein, da für den Techniker die Einfachheit des Verfahrens noch immer eine Hauptbedingung zur Erzielung günstiger Resultate gewesen ist. Die Benutzung des atmosphärischen Stickstoffs lassen wir hier aufser Betracht, da die Mittheilungen darüber sich so sehr widersprechender Natur sind und eigene Erfahrungen darüber fehlen.

Alle diese neueren Arbeiten über Blutlaugensalz liefern daher mehr den Beweis von dem ausgezeichneten Fleifse ihrer Urheber, als Endresultat jedoch immer nur, dafs die Praxis das, nur nach dem Stickstoffgehalt der Rohstoffe berechnete Ziel der möglichen Ausbeute nicht zu erreichen ver-

mag, nnd dafs die besten Resultate noch immer durch die möglichste Beachtung der durch die v. Liebig'sche Theorie gegebenen Winke hervorgegangen sind.

Die Erfahrungen, welche ich auf diesem Gebiete durch jahrelange Praxis im Grofsen zu sammeln Gelegenheit fand, beziehen sich bis jetzt nur auf die Verarbeitung der thierischen Stoffe, und zwar :

1) die Verarbeitung von Thierkohle, durch trockene Destillation von frisch gefallenen Thieren herrührend;

2) die Verarbeitung von nur Thierkohle, aus trockenen Thierstoffen, wie Horn, Leder, Lumpen u. s. w. erhalten;

3) die Verarbeitung von obiger Thierkohle in Gemeinschaft mit trockenen unverkohlten Thierstoffen;

4) die Verarbeitung von nur trockenen Thierstoffen; *ohne* Anwendung von *Thier*kohle.

Das günstigste Resultat lieferte das letztere Verfahren, vorausgesetzt, dafs die Auswahl der Rohstoffe mit der nöthigen Sorgfalt und Kenntnifs geschah. Die Hauptbedingungen zur Erzielung günstiger Resultate sind aber :

1) Eine möglichste Benutzung und richtige Leitung der Wärme, sowie Abhaltung der atmosphärischen Luft, durch zweckmäfsig construirte Oefen. Flammöfen, an denen die Feuerung unterhalb der Schmelzschale angebracht ist, sind sicherlich die zweckmäfsigsten, da sie die Wärme für eine ganze Schmelzung so erhalten, dafs eine Nachfeuerung während des Eintragens der Rohstoffe nicht mehr nöthig ist; ferner mufs das Abzugsrohr für die Feuerung zunächst der Oeffnung zum Eintragen der Rohstoffe sich befinden, damit, wenn der Ofen die nöthige Temperatur erreicht hat, die Thüren zum Feuerraum fest geschlossen und die trockenen Rohstoffe in die glühend schmelzende Masse eingetragen werden, nur solche Gase zur Schmelze gelangen, welche eher reducirend, als oxydirend auf die Schmelze einwirken

können, wie auch die Erscheinung beweist, dafs die aus dem Feuerraum und der Schmelze kommenden Gase erst da mit Flamme brennen, wo die Gase aufserhalb des Schmelzraums mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommen, oder höchstens dann eine schnell vorübergehende Flammenbildung im Ofen selbst stattfindet, wenn durch die in den Rohstoffen mechanisch eingeschlossene Luft etwas Sauerstoff zugeführt wird.

Ein auf diese Weise construirter Schmelzofen zeigt daher bei einer ausgeführten Schmelze für Blutlaugensalz im Innern des Schmelzraums höchstens weifse Dämpfe von Chlorkalium, welche meist in den Abzugskanälen wieder verdichtet sich vorfinden; aber ein Funkensprühen der Schmelze von mechanich durch die Gasentwickelung aus ihr mit fortgerissenen Theilchen, worin das in derselben gebildete *Cyankalium* unter Feuererscheinung zu *cyansaurem Kali* verbrennt, geschieht nur durch Oeffnen der Feuerungsthür und Zutritt von Sauerstoff.

2) Die Entfernung aller Körper, welche zerstörend auf das gebildete Cyankalium einwirken, wozu aufser dem obenerwähnten Sauerstoff namentlich auch der Schwefel gehört.

3) Die Anwendung trockener und solcher Rohstoffe, welche nicht etwa durch schlechte Aufbewahrung den gröfsten Theil ihres Stickstoffgehalts verloren haben, überhaupt deren Preis in richtigem Verhältnifs zu ihrem Stickstoffgehalte und den Verarbeitungskosten steht*); dann die Anlage

---

*) So kann die Verarbeitung von gut erhaltenem Leder, wie z. B. Schuhen und Schlichtspähnen, bisweilen noch günstigere Rechnungsabschlüsse liefern, als selbst Schmelzen mit Horn dargestellt, dessen Ankaufspreis oft 4- bis 5mal so hoch zu stehen kömmt; geschieht aber der Ankauf solcher Waare ohne vorherige Berathung mit dem sachverständigen Chemiker und nur auf den Namen Schuhe und Schlichtspähne hin, so kann der Fall eintreten, wie er mir vorge-

derartiger Etablissements an Orten, welche den An- und Verkaufsbedingungen am meisten förderlich sind, und zuletzt noch die Anstellung zuverlässiger Arbeiter, welche auch ohne persönliche Aufsicht zu allen Zeiten die Vorschriften des dirigirenden Sachverständigen befolgen. Geschieht z. B. das Eintragen der Rohstoffe in die Schmelzmasse zu schnell, so wird selbstverständlich Ammoniak unzersetzt aus der Schmelze entweichen; dieses Ammoniak findet aber aufserhalb der Schmelze Rufs, überhaupt kohlenstoffhaltige Körper vor, mit denen es in der Glühhitze des Ofens Blausäure bildet, welche durch den Geruch des aus dem Kamin abziehenden Rauchs deutlich zu erkennen ist und dadurch selbst aus grofser Entfernung von der Fabrik noch die Arbeit des an dem Ofen beschäftigten Arbeiters controllirt.

4) Mag der gröfste Theil der Verluste durch Eigenschaften des Schwefelcyankaliums hervorgerufen worden sein, welche merkwürdiger Weise bisher noch immer übersehen wurden, deren genaue Beachtung aber die v. Liebig'sche Theorie der Blutlaugensalzbildung erst in ihrem wahren Lichte erscheinen läfst.

Wird nämlich Schwefelalkali haltende Flüssigkeit mit Cyankalium zusammengebracht, so bildet sich schon in der Kälte, noch leichter beim Erwärmen, Schwefelcyankalium; daher das gleichzeitige Vorhandensein von Cyankalium und Schwefelkalium in sogenannter Blutlauge (der wässerigen Auflösung von Schmelzen, wie sie in Fabriken erhalten werden) wohl kaum denkbar ist.

---

kommen, dafs dem Chemiker plötzlich eine Schiffsladung von 280,000 Pfund Schuhen zur Verarbeitung übergeben wird, welche in Canälen und auf Aeckern gesammelt, schon den gröfsten Theil ihres früheren Stickstoffgehalts verloren hatten, indem sie nur 1 bis 2, anstatt wie gewöhnlich 6 bis 12 p. C. Stickstoff enthielten.

Wird Schwefelcyankalium mit Kalihydrat geglüht, so entweicht Ammoniak und Schwefelkalium bleibt als rothe Masse zurück, daher auch die rothe Farbe des bei der Blutlaugensalzfabrikation wiedererhaltenen Kali's, wenn die Temperatur bei dessen Darstellung bis zur Glühhitze und Zerlegung des darin gebildeten Schwefelcyankaliums ging. Wurde diese Temperatur nicht erreicht, so kann dieselbe Flüssigkeit bald weifse, bald schwarze, grüne, gelbe, braune oder graue Salzrückstände und von eben so verschiedener Zusammensetzung liefern, je nachdem hohe oder niedrige Temperatur die Körper gebildet und zerstört hatte.

Schmilzt man Schwefelcyankalium mit Kalihydrat und nur so wenig Eisen, dafs nicht aller Schwefel an Eisen gebunden wird, in schwächster Glühhitze zusammen, oder wird Schwefelcyankalium mit Kalihydrat und kohlensaurem Kali nicht bis zur völligen Zerlegung, sondern nur so weit erhitzt, dafs Ammoniak entweicht, ein Theil des Schwefelcyankaliums aber noch unzerstört bleibt (welcher Versuch am besten gelingt, wenn möglichst concentrirte Aetzkalilösung mit Schwefelcyankalium eingedampft und erhitzt wird, bis die Masse zuletzt nahe so roth wird, wie es in der Quecksilberverbindung des Schwefels, dem Zinnober, der Fall ist), so hat die erhaltene Masse die Eigenschaft, beim Kochen mit Eisenfeilspähnen solche mit intensiv grüner Farbe aufzulösen, indem sich ein Schwefeleisen-Schwefelkalium bildet, welches in der Hitze noch Schwefeleisen auflöst, beim Erkalten aber wieder fallen läfst, ganz analog der Schwefelverbindung des Antimons. Die über dem schwarzen Niederschlag stehende Flüssigkeit ist nach 24 Stunden, bei Arbeiten im Grofsen nach mehreren Tagen, wasserhell, und löst wiederholt den Niederschlag in der Kochhitze mit grüner Farbe auf*). Von

*) Wendet man zu obigen Versuchen einen Ueberschufs von Aetzkali

einer mechanischen Vertheilung des Schwefeleisens kann hier nicht die Rede sein, denn die grüne Auflösung geht durch die feinsten Filter und ist namentlich vollkommen klar.

Diese Verbindung ist es nun auch, welche den Laugen der meisten Fabriken die grüne Farbe ertheilt, nicht selten beim Rohsalz und bisweilen selbst noch beim Reinsalz, zur grofsen Belästigung in manchen Fabriken, namentlich im Winter auftritt und durch die dem Rohsalz adhärirende Mutterlauge, sowie dem darin mit gefällten Schwefeleisen zu erklären ist.

Hatte die Schmelze die nöthige Temperatur, war Eisen im assimilirbaren Zustande genug vorhanden, oder wurde zu geeigneter Zeit, durch einen geringen Zusatz von kohlensaurem Kalk in der Glühhitze, der noch vorhandene freie Schwefel durch die Bildung von Basisch-Schwefelcalcium, ähnlich wie in dem Sodabildungsprocefs, aus dem Bereich der schädlichen Einwirkung auf das Cyankalium gebracht, so verschwinden alle obige Uebelstände.

So bildet ferner das aus solchen grünen Laugen dargestellte Reinsalz fast immer nur Anhäufungen mehrerer in einander verwachsener, undurchsichtiger Krystalle mit einspringenden Winkeln, ja selbst bisweilen wirkliche Zwillinge, wodurch das Licht in seinem Durchgange gehindert und das Salz *hell-citrongelb* erscheint, aus demselben Grund, wie durchsichtige dunkle Körper ein weifses Pulver und wie reine Laugen von Kupfervitriol dunkelblaue, unreine dagegen hellblaue Krystalle liefern; das aus hellen und im allgemeinen

---

an, wie es bei Versuchen im Kleinen, ohne auf Gewichtsverhältnisse grofse Rücksicht zu nehmen, leicht geschieht, so bleibt das in der grünen Lauge gelöste Schwefeleisen auch in der Kälte noch gelöst und scheidet sich erst bei Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak nach mehreren Stunden nach und nach ab.

mehr reinen Laugen dargestellte Reinsalz wird dagegen auch immer *orangefarbene* Krystalle, als durchscheinende scharfkantige 2- und 1axige Octaëder mit Endfläche darstellen. Aus demselben Grund wird das *citronfarbene* Salz auch meist in Fabriken erhalten werden, welche viel unverkohlte Stoffe verarbeiten, das *orangefarbene* dagegen fast immer nur da, wo alle Stoffe vorher der trockenen Destillation unterworfen und nur die Stickstoffkohle angewendet wurde, wodurch fast der ganze Schwefelgehalt der Rohstoffe in die *zuerst* übergehenden Destillationsproducte als Schwefelammonium überging. Da nun aber, wie oben dargethan, die Bildung, Zerstörung und Entfernung obiger Schwefelverbindung ganz in der Gewalt des aufmerksamen Fabrikanten liegt, so hat er auch die Gewalt, nur citrongelbes oder orangefarbenes Salz aus derselben Qualität Rohstoff, und selbst ohne vorherige Destillation derselben, darzustellen, wie durch jahrelange Lieferung beider Salze im Grofsen ich zur Genüge bewiesen zu haben glaube.

Wird reines Schwefelcyankalium mit Kalihydrat und kohlensaurem Kali und nur so viel Eisen in der Weise zusammengeschmolzen, dafs die oben erwähnte grüne Auflösung entsteht, so hat diese grüne Lauge auch ferner noch die Eigenschaft, während des Eindampfens *fortwährend Ammoniak zu entwickeln.* Der gröfste Theil der in Blutlaugensalzfabriken auftretenden Ammoniakentwicklung aus den Laugen möchte daher mit der Entstehung der grünen Laugen im engsten Zusammenhange sein, wie die Praxis im Grofsen auch übereinstimmend lehrt, und gewifs nur der kleinste Theil von gebildetem und sich wieder zersetzendem cyansaurem Ammoniak herzuleiten sein.

Da die grünen Laugen ihre Farbe dem darin aufgelösten Schwefeleisen verdanken, welche Farbe mit Cyankalium in der Wärme sogleich wieder verschwindet, indem sich

Blutlaugensalz bildet, so kann die Ammoniakentwickelung ferner auch nicht als von sich zerlegendem freiem Cyankalium herrührend gedacht werden. Da aber Schwefelcyankalium für sich mit verdünnten wässerigen Lösungen von Aetzkali eingedampft keine auffallend bemerkbare Menge Ammoniak entwickelt, während solches mit Mellonkalium und Kalilösung geschieht, so liegt die Vermuthung nahe, dafs bei diesem Glühprocesse aus dem Schwefelcyankalium auch noch ein oder mehrere von jenen eigenthümlichen stickstoffhaltigen Zersetzungsproducten gebildet werden, wie sie uns v. Liebig als Mellon, Melam, Melamin, Amelin u. s. w. beschrieben hat.

Ein weiterer nicht unbedeutender Verlust entsteht ferner in allen mir näher bekannt gewordenen Fabriken dadurch, dafs alles beim Auflösen und Auskrystallisiren zuletzt in den Mutterlaugen immer noch bleibende Blutlaugensalz jedesmal werthlos verloren geht. Wird nämlich Blutlaugensalz zuletzt mit dem bei seiner Bildung auf nassem Wege aus Schwefeleisen und Cyankalium gleichzeitig gebildeten *Schwefelkalium* wieder zur *Trockne* eingedampft und dem Glühen nahe gebracht, so wird es natürlich so zerlegt, dafs aus dem Cyaneisenkalium sich Kohlenstoffeisen und Cyankalium bildet, welches letztere mit dem vorhandenen Schwefelkalium sich zu Schwefelcyankalium wieder vereinigt; dieses findet aber freies Kali vor und zerlegt sich daher abermals in Schwefelkalium, welches zurückbleibt, und sich *verflüchtigendes Ammoniak;* wird aber zur rechten Zeit, noch ehe die Ammoniakentwickelung beginnt, Eisen und Kreide zugesetzt, welche allen Schwefel aus dem Bereich der schädlichen Einwirkung bringen, so kommt das dadurch gebildete Cyankalium der nächsten Schmelze zu Gute.

Die ganze Reihe der die Blutlaugensalzfabrikation so ganz besonders auffallend characterisirenden Erscheinungen

und grofsen Verluste erklärt sich daher ganz einfach durch die Bildung des Schwefelcyankaliums und dessen Zersetzungsproducte, die natürlich je nach der Temperatur und ganzen Behandlung sehr verschieden sich gestalten können, wie man sich leicht bei Versuchen im Kleinen überzeugen kann. Hat aber der Techniker die Ursachen seiner Verluste genau erkannt, so genügt im vorliegenden Fall auch oft schon eine Hand voll Kreide, zur rechten Zeit und Temperatur angewendet, um 25 bis 50 pC. Mehrausbeute an Blutlaugensalz zu erhalten, die bei Unterlassung einer solchen Vorsicht als verschiedene Gase durch das Kamin sich verflüchtigt hätten. Aufser der eben erwähnten Mehrausbeute hat der Fabrikant aber auch noch den Vortheil, dafs das erhaltene Rohsalz reiner ist und dadurch die nochmalige Reinigung desselben auch leichter geschieht; so können z. B. die Reinsalzlaugen ein ganzes Jahr täglich zum Umkrystallisiren des Rohsalzes im Gebrauch sein, ehe sie durch freies Kali, Chlorkalium, Schwefelcyankalium und schwefelsaures Kali aus dem Rohsalz so verunreinigt werden, dafs die Herstellung frischer Laugen nöthig würde.

Was die so oft besprochenen Kaliverluste bei der Blutlaugensalzfabrikation betrifft, so sind diese nicht gröfser, als die Rechnung es verlangt; d. h. die in einem Jahre in ein Blutlaugensalzgeschäft wirklich eingeführten Kali- und Natronsalze u. s. w., welche in ihrer Gesammtheit die rohe Potasche bilden, verglichen mit den ausgeführten, stimmen nahe mit der Rechnung überein, vorausgesetzt, dafs das ausgeschiedene Chlorkalium, so wie das aus den Rückständen durch Oxydation wieder zu erhaltende schwefelsaure Kali wirklich gewonnen und in Rechnung gebracht werden. Dafs bei Anwendung von nur 70 und weniger Procent Potasche haltender russischer Potasche, oder von 100 und mehr Procent Potasche entsprechender amerikanischer Potasche, bei

welcher letzterer der oft bedeutende Aetzkaligehalt nicht aufser Acht zu lassen ist, auch bedeutende Ausschläge in Bezug auf vermeintlichen Kaliverbrauch entstehen müssen, ist selbstverständlich.

Aber nicht nur für die Blutlaugensalzfabrikation gewinnen die oben erwähnten Eigenschaften des Schwefelcyankaliums eine hohe wissenschaftliche Bedeutung, auch vom physikalischen Standpunkt betrachtet erscheinen dieselben nicht minder interessant, denn sie zeigen ganz deutlich und augenscheinlich, wie die Wärme die Bestandtheile des Schwefelcyankaliums, den Schwefel und das Cyankalium, nach und nach so weit von einander entfernt, bis sie zuletzt als selbstständige, von einander unabhängige Körper auftreten. Während eines bestimmten Aggregatzustandes erscheint aber der Schwefel *blau**), genau so, wie im Ultramarin, und es handelt sich bei der Fabrikation des letzteren nur darum, diesen Aggregatzustand des Schwefels durch das Dazwischentretenlassen eines fremden Körpers, wie Alaunerde oder Kieselerde, zu fixiren, während beim Erkalten des Schwefelcyankaliums die vorherigen farblosen Aggregatzustände sich wieder herstellen, wenn nicht etwa die Wärme so grofs war, dafs das Schwefelatom sich ganz aus dem Bereich der Anziehung entfernte, d. h. in verschlossenen Gefäfsen als gelber Schwefel sublimirte, in offenen Gefäfsen dagegen als schweflige Säure sich verflüchtigte.

Geschieht die Verflüchtigung des Schwefels aus dem Schwefelcyankalium bei *sehr starker* Glühhitze, z. B. einer gut construirten Berzelius'schen Lampe oder einem Aeolipile und in einem kleinsten Porcellantiegelchen, so werden dabei eine Menge kleiner Tröpfchen des gleichzeitig gebildeten Cyankaliums mechanisch mit fortgerissen, die, wenn

*) Pogg. Ann. XCVIII, 189.

sie am Rande der Flamme mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommen, mit dem *prachtvollsten Funkensprühen* und einem eigenthümlichen Geräusch, wie wenn Eisen in Sauerstoffgas verbrennt, zu cyansaurem Kali verbrennen, so dafs das vorliegende Experiment gewifs als eins der belehrendsten sowohl für Chemie wie Physik angesehen werden kann, da es die blaue Farbe des Ultramarins durch den eigenthümlichen Aggregatzustand des Schwefels erklärt, dann dem Blutlaugensalzfabrikanten Zeit und Gelegenheit giebt, das Schwefelcyankalium als Cyaneisenkalium zu verwerthen, und zuletzt dem Naturforscher als eins der ausgezeichnetsten Beispiele dienen kann, wie leicht selbst die auffallendsten Eigenschaften eines Körpers übersehen werden können, wenn man ohne wirkliches Experiment a priori auf eine nach Analogieen zu erwartende Erscheinung schliefst und dadurch einen noch näher zu untersuchenden Körper der gründlichen Beobachtung nach dieser Seite hin entzieht.

Ueber die Darstellung des Calciums; nach *Liès-Bodart* *).

Liès-Bodart theilt nach Versuchen, welche er gemeinschaftlich mit Gobin ausgeführt, Folgendes mit. Durch Einwirkung von Natrium auf geschmolzenes Chlorcalcium selbst bei sehr hoher Temperatur liefs sich kein Calcium erhalten, wohl aber durch Einwirkung von Natrium auf Jodcalcium. Gleiche Aequivalente von letzterem (dargestellt durch Auflösen von weifsem Marmor in Jodwasserstoffsäure, rasches

*) Compt. rend. XLVII, 23.

Eindampfen und Schmelzen des Rückstands bei Luftabschlufs) und von Natrium wurden in einem eisernen Tiegel, der mittelst eines aufgeschraubten Deckels verschlossen war, allmälig bis zum lebhaften Rothglühen erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte der obere Theil des Tiegelinhalts eine 3 Grm. schwere geflossene Metallmasse (4 Grm. Natrium waren angewendet worden), welche matt und mit einer dünnen Schichte einer schwärzlichen Substanz überzogen war. Letztere liefs sich leicht wegnehmen; das Metall war dann blafsgelb, mit röthlichem Reflex, es zersetzt das Wasser, brennt an der Luft erst bei Rothglühhitze unter Funkensprühen und mit gelber Flamme. 0,106 Grm. gaben 0,353 schwefelsauren Kalk; die theoretisch sich berechnende Menge des letzteren wäre 0,360.

Ueber die specifischen Volume anorganischer Verbindungen;

von Dr. *Hugo Schiff* in Bern.

II.

Chlor-, Brom- und Jod-Verbindungen.

Wenn Kant in seinen metaphysischen Anfangsgründen der Naturwissenschaften einer naturwissenschaftlichen Disciplin nur in so weit die Berechtigung als „Wissenschaft" zugesteht, als sie einer mathematischen Behandlungsweise fähig ist, so streicht er hiermit, wie er diefs auch besonders bemerkt, die Chemie aus der Reihe der Wissenschaften. Die Chemie, von welcher Kant spricht, ist einer mathematischen Behandlung nicht fähig, und wenn es auch die Chemie von

1786 ist, über welche Kant das Verdammungsurtheil spricht, so sind wir doch in dieser Beziehung bis heute nur wenig vorgerückt. Auch die Chemie unserer Tage hat einen mathematischen Angriffspunkt eigentlich noch nicht aufzuweisen und würde im Sinne Kant's den Wissenschaften nicht beizuzählen sein. Wenn aber Kant sagt, dafs die Chemie auch niemals einer mathematischen Behandlung fähig werden würde, so geht er damit wieder zu weit. Die Chemie auf ihrem jetzigen Standpunkte ist allerdings weiter nichts als Experimentallehre, die Vorgänge bei den chemischen Reactionen lassen sich nicht mathematisch construiren; dieser Standpunkt aber kann und mufs sich ändern; die Chemie mufs sich wieder enger an die Physik anschliefsen, sie mufs ein Theil der Physik, ein Theil der Mechanik werden *), und dann wird sie wie diese Disciplinen der Anwendung des höheren Calcüls fähig werden, sie wird mit voller Berechtigung in die Reihe der Wissenschaften eintreten. Als ein Schritt zu dieser Wiedervereinigung kann das in neuerer Zeit sich geltend machende Streben nach Erkenntnifs des Zusammenhangs zwischen der chemischen Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften bezeichnet werden. Ich habe in einigen früheren Abhandlungen gesucht, hierzu einige Beiträge zu liefern; es wurde in einer derselben der Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und relativer Raumerfüllung bei einigen Reihen von Sulfaten besprochen; in der gegenwärtigen Abhandlung finden sich einige Notizen

---

*) „Il est naturel de penser, que plus les principes, auxquels parviendra la théorie chimique, auront de generalité, plus ils auront d'analogie avec ceux de la mécanique; mais ce n'est que par la voie de l'observation, qu'ils doivent atteindre à ce degré" schreibt Berthollet (Essai de statique chimique, pag. 2) im Anfange dieses Jahrhunderts.

über dieses Verhältnifs bei Chlor-, Brom- und Jod-Verbindungen.

Es folgt hier zuerst eine Zusammenstellung der spec. Gewichte der in Betracht kommenden Substanzen. Es bedeutet dabei Kn : Karsten; Kp : Kopp; F : Filhol; PJ : Playfair und Joule; meine eigenen Bestimmungen sind mit S bezeichnet. Sie sind mittelst der früher beschriebenen Vorrichtung bestimmt. Im Allgemeinen kann ich den folgenden Bestimmungen nicht den Grad der Genauigkeit zugestehen, wie den früheren Bestimmungen bei den Sulfaten; es liegt diefs an der feinen Vertheilung der zum Theil durch Fällung erhaltenen Verbindungen. Wo es irgend möglich war, habe ich wie früher die Substanz im grobgepulverten Zustande angewandt. Ich werde weiter unten auf diesen Gegenstand zurückkommen.

1) Chlorkalium 1,995 S; 1,915 Kn; 1,945 Kp; 1,994 F; 1,978 PJ;

2) Bromkalium 2,415 Kn;

3) Jodkalium 2,850 S; 2,908 Kn; 3,056 F; 3,104 Boullay;

4) Chlornatrium 2,148 S; 2,078 Kn; 2,240 F; 2,150 Kp;

5) Bromnatrium 2,952 S;

6) Jodnatrium 3,450 F;

7) Chlorammonium 1,522 S; 1,528 Mohs; 1,533 PJ; 1,500 Kp;

8) Chlorbaryum 3,82 S; 3,704 Kn; 3,860 Boullay; 3,75 F; 3,8 Richter;

9) Brombaryum 4,23 S;

10) Jodbaryum 4,917 F;

11) Chlorstrontium 2,960 F; 2,803 Kn;

12) Chlorcalcium 2,205 S; 2,040 Kn; 2,240 F; 2,214-2,269 Boullay;

13) Fluorcalcium 3,138 S; 3,13-3,20 verschiedene Autoren; 3,1547-3,1988 Kenngott;

14) Quecksilberchlorid 5,320 S; 5,403 Kn; 5,42 Boullay;

15) Quecksilberbromid 5,920 Kn;

16) Quecksilberjodid 5,91 S; 6,20 Kn; 6,25 F;

17) Quecksilberchlorür 6,56 S; 6,992 Kn;

18) Quecksilberbromür 7,307 Kn;

19) Quecksilberjodür 7,644 Kn; 7,75 Boullay;

20) Silberchlorid 5,517 S; 5,501 Kn; 5,530 F;

21) Silberbromid 6,353 Kn;

22) Silberjodid 5,35 S; 5,026 Kn; 5,614 Boullay; 5,500 F;

23) Kupferchlorür 3,70 S; 3,678 Kn;

24) Kupferjodür 4,41 S;

25) Bleichlorid 5,78 S; 5,802 Kn; 5,541 F;

26) Bleibromid 6,63 Kn;

27) Bleijodid 6,07 S; 6,028 Kn; 6,384 F; 6,110 Boullay;

28) Eisenchlorür 2,528 F;

29) Arsenchlorür 1,91 Pierre;

30) Arsenfluorür 2,73 Unverdorben;

31) Hydrochlorid 1,501 S;

32) Hydrobromid 2,00 S?;

33) Hydrojodid 2,25 S?;

34) Dreifach-gewässertes Chlorcalcium 1,635 F; 1,612 Kp;

35) „ „ Chlormagnesium 1,558 F;

36) „ „ Chlorstrontium 1,603 F;

37) Einfach-gewässertes Chlorbaryum 3,052 S; 3,054 PJ; 3,049 Kn;

38) Einfach-gewässertes Brombaryum 3,690 S;

39) Nickelchlorür 2,56 S.

Von Bromverbindungen stand mir nur eine einzige, das Brombaryum, zu eigener Bestimmung zur Verfügung. Es wurde dasselbe gewonnen, indem der Rückstand von der Bereitung von Bromäthyl aus Weingeist, Brom und Phosphor mit Baryumcarbonat gekocht wurde. Hierbei entweichen

zuerst die Augen und Athmungswerkzeuge aufs Heftigste angreifende Dämpfe.

Das Chlorsilber war aus Ammoniak umkrystallisirt, aber schon etwas violett gefärbt.

Das Bleijodid war durch Fällung des Acetats mit Eisenjodür gewonnen. Die bei nicht überschüssigem Fällungsmittel zugleich entstehende Verbindung des Jodids mit Bleioxyd Pb_2O, 2 PbJ ist durch Digestion mit Jodlösung völlig in Jodblei überführbar.

Das Kupferchlorür war durch Auflösen von Kupferhammerschlag in überschüssiger warmer Salzsäure und Eingiefsen der sauren Lösung in eine gröfsere Menge Wasser bereitet worden.

Der Hammerschlag enthält Oxydul, Oxyd und metallisches Kupfer. Die Gleichung :

$$Cu_2 + Cu_2O + Єu_2O + 4\ HCl = 4\ ЄuCl + 2\ H_2O$$

veranschaulicht die Entstehung des Chlorürs.

Die spec. Gewichte der unter Nr. 5, 31, 32 und 33 aufgeführten Verbindungen sind nach der von mir mitgetheilten Methode (diese Annalen CVII, 293) berechnet.

Wie ich a. a. O. bereits angeführt habe, halte ich die Angaben für Nr. 32 und 33 für problematisch.

Der gröfsere Theil der oben angeführten Verbindungen besteht in Chloriden. Wir dürfen annehmen, dafs die wasserfreien Chloride beim Schmelzen eine nur kleine Ausdehnung erleiden und wir können daher ihre relative Raumerfüllung ohne bedeutenden Fehler mit derjenigen des zur Flüssigkeit verdichteten Salzsäuregases vergleichen. Beziehen wir die Chloride auf HCl als Grundform und betrachten dieselben als Chlorhydrür, worin der Wasserstoff durch sein Aequivalent, resp. sein Volum an Metall ersetzt ist, so müssen die Chloride mit der flüssigen Salzsäure auch gleiches spec. Volum besitzen.

Dafs diefs nun in der That nahezu stattfindet, ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich *) :

Nr.	Name	P	D	V
31	Chlorwasserstoff	36,5	1,501	24,3
25	Chlorblei	139,5	5,78	24,2
28	Eisenchlorür	63,5	2,528	25,1
12	Chlorcalcium	55,5	2,205	25,2
39	Nickelchlorür	65,0	2,56	25,3
14	Quecksilberchlorid	135,5	5,320	25,5
20	Chlorsilber	143,5	5,517	26,0
23	Kupferchlorür	98,9	3,70	26,7
11	Chlorstrontium	79,5	2,96	26,9
4	Chlornatrium	58,5	2,148	27,2
8	Chlorbaryum	104,1	3,82	27,2

Bei anderen Chloriden hingegen finden wir spec. Volume, die mehr oder minder von den vorhergehenden abweichen. Wir haben bei dem

	P	D	V
17) Quecksilberchlorür	235,5	6,56	35,8.

In vorstehender Zusammenstellung ist das Chlornatrium mit einem spec. Volum von 27,2 aufgeführt. Das ebenfalls in Würfeln krystallisirende Chlorkalium giebt hingegen :

	P	D	V
1) Chlorkalium	74,7	1,995	37,4,

während das gewöhnlich in sehr abweichenden Formen des regulären Systems krystallisirende Chlorid des mit dem Kalium isomorphen Ammoniums sich dem Chlorkalium mehr annähert. Wir haben nämlich :

	P	D	V
7) Salmiak	53,5	1,522	35,2.

Hier hat die Ammoniumverbindung ein kleineres spec. Volum, wie die entsprechende Kaliumverbindung, während

---

*) Es ist hier und im Folgenden das spec. Gewicht mit D, das spec. Volum mit V und das Aequivalentgewicht mit P bezeichnet. Die Nummern beziehen sich auf die Zusammenstellung der spec. Gewichte.

wir in einer früheren Abhandlung für Salze von s. g. Sauerstoffsäuren constant das umgekehrte Verhältnifs beobachtet haben.

Die durch Behandlung des Chlorids und Chlorürs des Quecksilbers mit Ammoniakflüssigkeit dargestellten Verbindungen NH_2Hg_2Cl und NH_2Hg_2Cl, für welche man gewöhnlich ähnliche chemische Constitution annimmt, wie für den Salmiak, weichen im spec. Volum bedeutend von dem des letzteren ab. Das spec. Gewicht der ersteren Verbindung fand ich ungefähr 4,81, das der letzteren etwa 5,86.

Bei den Bromiden und Jodiden ist die Uebereinstimmung viel ungenügender, wie bei den Chloriden. Wir haben hier :

Nr.	Name	P	D	V
32	Bromwasserstoff	82,0	2,00	41,0
18	Quecksilberbromür	281,0	7,307	38,4 }
5	Bromnatrium	104	2,952	35,2 }
9	Brombaryum	149,6	4,23	35,3 }
15	Quecksilberbromid	181,0	5,92	30,6 }
21	Bromsilber	189,0	6,353	29,8 }
26	Bromblei	185,0	6,63	28,0 }
33	Jodwasserstoff	128	2,25	57,0 }
3	Jodkalium	166,2	2,85	58,3 }
6	Jodnatrium	150	3,45	43,5 }
19	Quecksilberjodür	327	7,644	42,8 }
22	Jodsilber	235	5,35	43,9 }
10	Jodbaryum	195,6	4,917	39,8 }
16	Quecksilberjodid	227	5,91	38,4 }
27	Jodblei	231	6,07	38,1 }

Die Formel für das unverbundene Chlor, wie sich dieselbe aus der Symmetrie der chemischen Reactionen erschliefsen läfst, ist nicht Cl, sondern Cl_2. — Wie wir die Salzsäure als Chlorhydrür ansprechen, so können wir das Chlor als Chlorchlorür betrachten, als Salzsäure, worin der Wasserstoff durch sein Volum an Chlor vertreten ist. Wäh-

rend wir hiernach für das Chlor Cl_2 gleiches spec. Volum erwarten sollten wie für HCl, ergiebt sich diese Gleichheit der relativen Raumerfüllung mit HCl für das Chlor Cl.

Wir haben nämlich für den flüssigen Zustand folgende Werthe :

		P	D	V
Chlor	Cl =	35,5	1,33 (Davy, Faraday)	26,7
Brom	Br =	81,0	2,99 (Löwig)	27,1
Jod	J =	127,0	4,00 (Billet)	31,7.

Die Uebereinstimmung der spec. Volume dieser drei Substanzen mit denjenigen ihrer Hydrüre ist bekanntlich vollständig im gasförmigen Zustande, für welchen Zustand auch Uebereinstimmung mit den Chloriden u. s. w. zusammengesetzter Radicale stattfindet.

Der sehr häufig zutreffende Fall, dafs gleicher Zusammensetzungsdifferenz auch gleiche Differenz der spec. Volume entspricht, ergiebt sich aus dem Vorhergehenden nur für vereinzelte Fälle. Da das Aequivalentgewicht des Broms nahezu das Mittel bildet zwischen dem des Chlors und des Jods, so hat dieses Verhältnifs auch für die Chlor-, Brom- und Jod-Verbindung desselben Metalles statt. Im spec. Volum bildet hingegen das Bromid nicht gerade das Mittel vom Chlorid und Jodid, sondern die Differenz zwischen dem Bromid und Jodid ist meist gröfser, als die zwischen dem Chlorid und Bromid desselben Metalls. Die Differenz zwischen den beiden letzteren Verbindungen beträgt durchschnittlich etwa 5 bis 6 Einheiten. Wir finden eben solche Differenz bei :

	P	D	V
37) BaCl + H_2O	122,1	3,052	40,0
38) BaBr + H_2O	167,6	3,690	45,5.

Für die dreifach-gewässerten Chloride von Calcium, Strontium und Magnesium erhalten wir folgende Werthe :

	P	D	V
36) $\dot{Sr}Cl + 3\ H_2O$	133,5	1,603	83,2
34) $CaCl + 3\ H_2O$	109,5	1,635	67
35) $MgCl + 3\ H_2O$	101,5	1,558	65,2.

Bemerkenswerth sind noch folgende Fälle, welche für zwei Fluoride gerade ein halb so grofses spec. Volum zeigen, wie für die entsprechenden Chloride, nämlich :

	P	D	V
12) Chlorcalcium	55,5	2,205	25,2
13) Fluorcalcium	39,2	3,138	12,5
29) Chlorarsen	181,5	1,91	95
30) Fluorarsen	132,5	2,73	48,5.

Ich komme hier auf den Einflufs der Vertheilung der Substanz auf die Gröfse des spec. Gewichts zurück. Es liegen bereits einige Beobachtungen früherer Forscher über diesen Gegenstand vor. Osann (Kastner's Archiv II, 58) fand für Glas ein um so höheres spec. Gewicht, je mehr er zur Bestimmung in Anwendung brachte. Gustav Rose (Pogg. Ann. LXXIII, 1 und LXXV, 403) fand das spec. Gewicht fein zertheilter Metalle viel höher, als das spec. Gewicht derselben in compacten Massen.

Bei den Bestimmungen, die ich im letzten halben Jahre ausführte, hatte ich öfters Gelegenheit zu bemerken :

1) dafs das spec. Gewicht bei Anwendung nahezu gleicher Massen höher ausfiel, wenn die Substanz feiner zertheilt worden war ;

2) dafs das spec. Gewicht bei gleicher Vertheilung der Substanz höher ausfiel, wenn mehr Substanz angewandt wurde;

3) dafs das spec. Gewicht in sehr vielen Fällen selbst bei Anwendung von weniger Substanz höher ausfiel, wenn dieselbe feiner zertheilt war.

Wöhler hat das spec. Gewicht des aus dem Chromacichlorid in gröfseren Krystallen dargestellten Chromoxyds zu 5,2 gefunden. Die äufserst fein zertheilten krystallinischen Flitter, die ich durch Schmelzen des Kaliumchromats mit Kochsalz erhielt (siehe diese Annalen CVI, 114, wo das spec. Gewicht irrthümlich 2,6 angegeben ist), gaben mir selbst bei Anwendung von wenig über 1 Gramm 6,2.

Ein Glasstab wurde in zwei Stücke zertheilt; das gröfsere, 5,067 Grm. wiegend, gab das spec. Gewicht 2,460; das kleinere, 3,113 Grm. wiegend, gab dasselbe = 2,454.

Zwölf Kupferstäbe im Gesammtgewicht von 8,450 Grm. gaben das spec. Gewicht 8,715. — Dieselben Kupferstäbe wurden nun in etwa 250 bis 270 Stückchen zerschnitten, worauf bei Anwendung von 8,325 Grm. das spec. Gewicht 8,760 erhalten wurde, während 18,580 Grm. desselben Materials in Stückchen gleicher Gröfse das spec. Gewicht 8,819 gaben.

Bei Anwendung von 5,731 Grm. eines in erbsengrofsen Stückchen zertheilten Kalkspaths war das spec. Gewicht = 2,716. Dieselbe Substanz fein gepulvert gab bei Anwendung von 5,735 Grm. das spec. Gewicht 2,748.

Obige sub 1, 2 und 3 angeführte Fälle bestätigten sich in vielen Versuchen, bei denen stets das Mittel aus 3 bis 8 gut übereinstimmenden Versuchen genommen wurde. Ich bemerke, dafs bei manchen Versuchsreihen auch Resultate erhalten wurden, die obigen Fällen *nicht* entsprachen, dafs

aber *niemals* bei Anwendung von mehr oder von feiner zertheilter Substanz ein geringerer Werth erhalten wurde.

Osann glaubt den Grund dieses Phänomens in einer Flächenattraction suchen zu müssen; in einer Attraction suche auch ich die Erklärung desselben, aber nicht in einer Flächenattraction, sondern in einer Massenattraction, die jeder Materie als solcher inhärent ist. Ich habe die Attraction, welche die *Oberfläche* von Glasstäben auf die umgebende Flüssigkeit ausüben könnte, durch Ueberziehen mit einer sehr dünnen, weniger als 0,001 Grm. wiegenden, Fettschichte aufgehoben und die Differenz in den spec. Gewichten blieb unverändert.

Ich gebe im Folgenden einen Versuch zur Erklärung dieses Phänomens, welcher aber nichts weiter sein soll als ein Versuch, der noch weiterer Prüfung bedarf.

Betrachten wir zwei Kugeln derselben Substanz, die eine von Erbsengröfse, die andere von der Gröfse eines Stecknadelkopfs, so können wir die Massenattraction, die beiden zukommt, wegen der unendlichen Kleinheit ohne Fehler als gleichgrofs annehmen; wir können diese Kräfte für die Rechnung in das Centrum der Kugel gesetzt denken und nun die Wirkung betrachten, welche diese Kraft an einem Punkte der Oberfläche auf die umgebende Flüssigkeit ausübt. — Setzen wir die gröfsere Kugel $= D$ und ihren Radius $= R$; die kleinere $= d$ und ihren Radius $= r$, so wird nach dem Newton'schen Gesetze, dafs gleiche Kräfte im umgekehrten Quadrate der Entfernungen wirken, die in einem Punkte der Oberfläche der Kugel D wirkende Anziehungskraft zu der in einem Punkte der Oberfläche der Kugel d wirkenden Kraft sich verhalten wie r^2 zu R^2. — Da nun die Oberfläche der Kugel $D = 4R^2\pi$, die der Kugel d $= 4r^2\pi$, so verhält sich die ganze an der Oberfläche der Kugel D wirkende Kraft zur ganzen an der Oberfläche der

Kugel d wirkenden Kraft gleich $4 R^2\pi \times r^2$ zu $4 r^2\pi \times R^2$, d. h. : so lange die Kleinheit der in Betracht kommenden Massen erlaubt, die in ihnen wirkende Massenattraction als gleich anzunehmen, sind auch die an der Oberfläche jeden Theilchens wirkenden Kräfte gleich.

Hieraus folgt aber :

1) dafs bei Anwendung von mehr Stücken gleicher Gröfse,

2) dafs bei Anwendung von mehr Stücken, wenn dieselben auch innerhalb der obigen Grenze kleiner sind, eine vermehrte Verdichtung von Flüssigkeit an der Oberfläche statthaben, hierdurch aber ein gröfseres spec. Gewicht erhalten wird.

Die Grenze, innerhalb welcher die Attractionskräfte ohne gröfseren Fehler gleich gesetzt werden können, scheint sehr beschränkt; Stücke von nahe 2 Gramm scheinen dieselbe schon überschritten zu haben.

Hätten wir für ein Stück einer Substanz das spec. Gewicht $= \delta$ gefunden und ist die an der Oberfläche wirkende Massenattraction $= \varphi$, so würde das spec. Gewicht bei Zertheilung der Substanz nach dem Gesetze :

$$\delta; \quad \delta + \varphi; \quad \delta + 2\varphi; \ldots\ldots \delta + (n-1)\varphi$$

wachsen müssen. Versuche, die ich in dieser Richtung anstellte, gaben mir indessen nur zweifelhafte Resultate.

Es würde sich hieraus auch schliefsen lassen, dafs die spec. Gewichte streng genommen nur bei Anwendung gleicher Massen und gleicher Vertheilung vergleichbar sind; bei starren Körpern z. B., abgesehen von dem Einflufs der Wärme, im flüssigen Zustande, in welchem sie eine einzige compacte Masse bilden.

Bern, Anfangs Juli 1858.

Ueber Derivation und Formulirung einiger Verbindungen;

von *C. Weltzien.*

Bekanntlich haben viele Chemiker die Gerhardt'sche Ansicht der Zweiatomigkeit des Sauerstoffs (Schwefels, Selens und Tellurs) adoptirt und in Folge dessen das Aequivalent des Sauerstoffs, des Wassers u. s. w. verdoppelt.

Ich halte dieses schon aus dem Grunde nicht für zweckmäfsig, weil in einer grofsen Anzahl vortrefflich analysirter Salze eine unpaare Anzahl von Krystallwassermolecülen vorkommt; man müfste daher die Formeln derselben verdoppeln, was denn doch wohl nicht gerechtfertigt wäre.

Ferner sehen wir, dafs zweiatomige Radicale, wie $\overset{''}{C}{}^2H^2$, $\overset{''}{C}{}^4H^4$, $\overset{''}{C}{}^6H^6$, sich spalten und einatomige geben, $C^2H + H$, $C^4H^3 + H$, $C^6H^5 + H$, andererseits aber letztere sich wie dreiatomige verhalten, z. B.

C^2H dreiatomig in dem von Kay aus dem Chloroform dargestellten Körper $(C^{14}H^{16}O^6)$, $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C}{}^2H \\ (C^4H^5)^3\end{matrix}\right\} O^6$ (Gerhardt's sous-formiate d'éthyle).

C^4H^3 einatomig in Acetoylamin $\left(N\left\{\begin{matrix}C^4H^3 \\ H \\ H\end{matrix}\right.\right)$, in der Trigensäure $\left.N^2\left\{\begin{matrix}\overset{''}{C}{}^2O^2 \\ C^2N.H \\ C^4H^3.H \\ \hline H^2\end{matrix}\right.\right\} O^2$, im Carbothialdin $\left.N^2\left\{\begin{matrix}\overset{''}{C}{}^2S^2 \\ C^4H^3.H \\ C^4H^3.H \\ \hline H^2\end{matrix}\right.\right\} S^2$ u. s. w., dreiatomig im Acetonitril $N\}\overset{'''}{C}{}^4H^3$; das nitrirte Radical $\overset{'''}{C}{}^4\left\{\begin{matrix}H^2 \\ X\end{matrix}\right.$ dreiatomig in der Knallsäure $N\}\overset{'''}{C}{}^4\left\{\begin{matrix}H^2 \\ X\end{matrix}\right.$, der Iso-

$$\text{cyanursäure } N\left\{\begin{array}{l} \overset{\prime\prime\prime}{C^4}\left\{\begin{array}{l}H^2\\X\end{array}\right. \\ C^2\ N \\ \hline H \end{array}\right\}O^2 \text{ u. s. w.}$$

C^6H^5 einatomig als Allyl, dreiatomig als Glyceryl,

C^6H^8 einatomig als Acryl, dreiatomig als Mannyl (vielleicht). u. s. w.

Es ist nicht abzusehen, warum die zweiatomigen Elemente, Sauerstoff, Schwefel, u. s. w., welche in der bei weitem gröfsten Anzahl von Verbindungen mit dem Wirkungswerth von $O^2 = 16$, $S^2 = 32$ u. s. w. auftreten, sich nicht auch spalten und als $O = 8$, $S = 16$ einatomig und vielleicht auch unter Umständen dreiatomig sein können.

Mit der Bearbeitung eines „Versuchs einer systematischen Zusammenstellung der organischen Verbindungen", welcher demnächst erscheinen wird, beschäftigt, war ich bemüht, die Körper möglichst übersichtlich zu ordnen. Dabei bin ich auf die Derivation einzelner Verbindungen gekommen, nach welcher bei Anwendung der Gerhardt'schen Typen eine unpaare Anzahl von Sauerstoffatomen vorkommen kann. Da diese Derivation nicht ohne Interesse ist, da sie ferner gestattet, gewisse vorhandene Beziehungen zu den Körpern zu erkennen und ohne Aenderung des Radicals verwandte Körper zusammenzustellen, so erlaube ich mir sie hier zur Sprache zu bringen.

Vergleicht man die Zusammensetzung der sogenannten Oxydhydrate mit den ihnen entsprechenden Chlorüren, so sieht man, dafs Cl an die Stelle von HO^2 tritt. Z. B.

$$\left.\begin{array}{l}K\\H\end{array}\right\}O^2 \text{ und } \begin{array}{l}K\\Cl\end{array};\ \left.\begin{array}{l}\overset{\prime\prime}{Sn}\\H^2\end{array}\right\}O^4 \text{ und } \begin{array}{l}\overset{\prime\prime}{Sn}\\Cl^2\end{array};\ \left.\begin{array}{l}\overset{\prime\prime\prime}{Fe^2}\\H^3\end{array}\right\}O^6 \text{ und } \begin{array}{l}\overset{\prime\prime\prime}{Fe^2}\\Cl^3\end{array}.$$

Drückt man diese Beziehungen als Substitutionen aus, so haben wir für Chlor zwei Arten von Vertretung mit zwei

verschiedenen Wirkungswerthen : 1) Substitution von H durch Cl (1 : 35,5), 2) Substitution von HO^2 durch Cl (17 : 35,5).

Durch die ausgezeichneten Untersuchungen von Berthelot über die Derivate des Glycerins sind wir wieder auf Beziehungen aufmerksam gemacht worden, welche allerdings schon längst bekannt, jetzt aber anders gedeutet werden müssen. Es sind dieses die Beziehungen zwischen Oxydhydrat, Chlorür und Oxyd, welche bei den einatomigen Radicalen natürlich sehr einfach sind :

$$\left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}O^2,\quad \begin{matrix}R\\Cl\end{matrix}\ \text{und}\ \begin{matrix}R\\O\end{matrix}\ \text{oder}\ \left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}O^2,$$

aber bei den mehratomigen Radicalen mannichfaltiger werden, indem HO^2 mehrmal vorhanden ist, somit ein- oder mehreremal durch Cl oder diesem Gleichwerthiges ersetzt werden kann. Dadurch entstehen diejenigen Verbindungen, die wir Oxychloride (Oxybromide u. s. w.) nennen.

Diese Verbindungen derivirt Kekulé*) in sehr geistreicher Weise nach seiner Theorie der gemischten Typen. Die diesen zu Grunde liegenden Ideen werden sich ohne Zweifel weiter entwickeln; die Art der Formulirung ist uns aber noch nicht geläufig genug, um allgemein angewendet werden zu können, besonders wenn es sich um eine übersichtliche Zusammenstellung sämmtlicher organischer Verbindungen handelt.

Da in diesen Verbindungen Cl an die Stelle von HO^2 tritt, so müfste bei Anwendung der Gerhardt'schen Typen eine besondere Schreibweise angewendet werden, um diese Art der Substitution von der andern, in welcher Cl an die Stelle von H tritt, zu unterscheiden. Denn wenn Glycerin durch die Formel $\left.\begin{matrix}C^6\overset{'''}{H}{}^5\\H.H.H.\end{matrix}\right\}O^6$ ausgedrückt wird, so darf meines Dafürhal-

*) Diese Annalen CIV, 129.

tens das Monochlorhydrin nicht die Formel $\left.\begin{matrix}C^{6'''}H^5\\ H.H.Cl\end{matrix}\right\}O^4$ erhalten, weil nach dieser der Körper zum Typus $\left.\begin{matrix}H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}O^4$ gehören würde, (was nur insofern richtig ist, als derselbe noch zwei Atome substituirbaren Wasserstoff enthält,) und nur die gewöhnliche Substituirung von H durch Cl angedeutet ist. Desgleichen z. B. für das Derivat des Glycerins, welches 2 Mol. Acetyl und 1 At. Chlor enthält, nicht $\left.\begin{matrix}C^{6'''}H^5\\ (C^4H^3O^2)^2Cl\end{matrix}\right\}O^4$, weil nach dieser man glauben sollte, es wäre Chlor an die Stelle von $C^4H^3O^2$ getreten, in Wirklichkeit aber $C^4H^3O^2$, O^2 durch Chlor substituirt sind.

Ich schlage folgende Schreibweise vor:

Glycerin.	Monochlorhydrin.	Bichlorhydrin.	Trichlorhydrin.
$\left.\begin{matrix}C^{6'''}H^5\\ H.H.H\end{matrix}\right\}O^6$	$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^{6'''}H^5\\ H.H\end{matrix}\right\}O^4}_{Cl}$	$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^{6'''}H^5\\ H\end{matrix}\right\}O^2}_{ClCl}$	$\left.\begin{matrix}C^{6'''}H^5\\ Cl.Cl.Cl\end{matrix}\right\}$

Biacetyl-Glyceryl-chlorür.	Acetyl-Glyceryl-bichlorür.	Acetyl-Glyceryl-Bromchlorür.
$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^{6'''}H^5\\ (C^4H^3O^2)^2\end{matrix}\right\}O^4}_{Cl}$	$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^{6'''}H^5\\ C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2}_{ClCl}$	$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^{6'''}H^5\\ C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2}_{ClBr.}$

Nach dieser Derivation werden die Formeln mehrerer Verbindungen wesentlich verändert, und die sogenannten Chlorüre der gepaarten Säuren erscheinen als Verbindungen von einer dem Chlorhydrin analogen Zusammensetzung; z. B.:

Bichlormethylschweflige Säure $C^2\left\{\begin{matrix}H\\ Cl^2\end{matrix}\right.$. $\left.\begin{matrix}S^2O^4\\ H\end{matrix}\right\}O^2$

$$\text{oder } \left.\begin{matrix}S^{2''}O^2\\ H.C^2\left\{\begin{matrix}H\\ Cl^2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O^4.$$

Chlorür der Bichlormethylschwefligen Säure $C^2\left\{\begin{matrix}H\\Cl^2\end{matrix}\right.. \left.\begin{matrix}S^2O^4\\Cl\end{matrix}\right\}$

$$\text{wird zu}\quad \underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{''}{S^2}O^2\\C^2\left\{\begin{matrix}H\\Cl^2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O^2}_{Cl}.$$

Sulfobenzoësäure $C^{14}H^4O^2.\left.\begin{matrix}S^2O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4.$

Chlorür der Sulfobenzoësäure $\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2.S^2O^6\\Cl\end{matrix}\right\}$ wird zu

$$\underbrace{C^{14}H^4O^2.\left.\begin{matrix}S^2O^4\\H\end{matrix}\right\}O^2}_{Cl}\quad\text{oder}\quad\underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{''}{S^2}O^4\\C^{14}H^5O^2\end{matrix}\right\}O^2}_{Cl.}$$

Wie durch Substitution von HO^2 durch Cl das Oxydhydrat in Chlorür übergeht, so entsteht durch Substitution von HO^2 durch O aus dem Oxydhydrat ein Oxyd, und da in dem Oxydhydrat eines mehratomigen Radicals mehrmals HO^2 ersetzt werden kann, so liegen zwischen dem Oxydhydrat und dem Oxyd niederere Hydrirungen.

In dieser Art können wir uns in einfachster Weise den Zusammenhang der drei verschiedenen Phosphorsäuren, ihres Anhydrids und Oxychlorids vorstellen und alle diese Verbindungen mit demselben Radical schreiben.

Dreibasische Phosphorsäure.	Zweibasische Phosphorsäure.	Einbasische Phosphorsäure.	Anhydrid.	Oxychlorid.
$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}O^2\\H.H.H\end{matrix}\right\}O^6$	$\underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}O^2\\H.H\end{matrix}\right\}O^4}_{O}$	$\underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2}_{O.O.}$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}O^2\\O.O.O\end{matrix}\right\}$	$\begin{matrix}\overset{'''}{P}O^2\\Cl.Cl.Cl.\end{matrix}$

Ganz ähnliche Verhältnisse zeigen auch die von Ebelmen dargestellten Verbindungen von Kieselsäure und Borsäure mit Methyl, Aethyl, u. s. w.

Kieselsaures Triäthyl.	Metakieselsaures Aethyl.
$(3[C^4H^5O] + SiO^3)$	(C^4H^5O, SiO^3)
$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Si}\\(C^4H^5)^3\end{matrix}\right\}O^6$	$\underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Si}\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2}_{O.O.}$

Borsaures Triäthyl.	Metaborsaures Aethyl mit Borsäureanhydrid.
$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{B}\\(C^4H^5)^3\end{matrix}\right\}O^6$	$\underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{'''}{B}\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2}_{O.O.} + \begin{matrix}B\\O.O.O.\end{matrix}$

Letztere Verbindung ist das Analogon des Boraxes, und dieser wäre somit auch Metaborsaures Natrium-Oxy mit dem Anhydrid der Borsäure, $\Big(\underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{'''}{B}\\Na\end{matrix}\right\}O^2}_{O^2} + BO^3.$

So läfst sich die merkwürdige von Berthelot dargestellte und von ihm Epichlorhydrin genannte Verbindung von Glycerin in der Weise ableiten, dafs 1 HO^2 durch Cl und 2 HO^2 durch O ersetzt sind :

Glycerin.			Epichlorhydrin.	Glyceryloxyd.
$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C^6H^5}\\H.H.H\end{matrix}\right\}O^6$	$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H.H\end{matrix}\right\}O^4}_{O}$	$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2}_{O.Cl.}$	$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\O.O.Cl.\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\O.O.O.\end{matrix}\right\}$

In dieser Weise können ferner die Beziehungen zwischen der Chromsäure, dem sogenannten sauren chromsauren Kali, der Chlorchromsäure und dem sogenannten chromsauren Chlorkalium dargestellt werden :

Chromsäure (nicht bekannt).	Saures chromsaures Kali (nicht bekannt).	Neutrales chromsaures Kali.	Chlorchromsäure (nicht bekannt).
$\left.\begin{matrix}Cr^2\overset{''}{O}^4\\H.H\end{matrix}\right\}O^4$	$\left.\begin{matrix}Cr^2\overset{''}{O}^4\\H.K\end{matrix}\right\}O^4$	$\left.\begin{matrix}Cr^2\overset{''}{O}^4\\K.K\end{matrix}\right\}O^4$	$\underbrace{\left.\begin{matrix}Cr^2\overset{''}{O}^4\\H\end{matrix}\right\}O^2}_{Cl}$

Chlorchromsaures Kali.	Sogenanntes saures chromsaures Kali.	Chlorchromsäure.	Anhydrid der Chromsäure.
$\underbrace{\left.\begin{matrix}Cr^2\overset{''}{O}^4\\K\end{matrix}\right\}O^2}_{Cl}$	$\underbrace{\left.\begin{matrix}Cr^2\overset{''}{O}^4\\K\end{matrix}\right\}O^2}_{O}$	$\left.\begin{matrix}Cr^2\overset{''}{O}^4\\ClCl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Cr^2\overset{''}{O}^4\\O.O.\end{matrix}\right\}$

Aehnliche Verhältnisse zeigen sich auch bei der Schwefelsäure.

Schwefelsäure-hydrat.	Schwefelsaures Natrium.	Schwefels. Binatrium.	Schwefels. Natriumoxyl.	Schwefelsäure-chlorür.
$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{S^2}O^4 \\ H.H \end{matrix}\right\} O^4$	$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{S^2}O^4 \\ H.Na \end{matrix}\right\} O^4$	$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{S^2}O^4 \\ Na.Na \end{matrix}\right\} O^4$	$\underbrace{\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{S^2}O^4 \\ Na \end{matrix}\right\} O^2}_{O.}$	$\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{S^2}O^4 \\ ClCl. \end{matrix}$

Unter den vielen hierher gehörenden Körpern, deren Formeln sich in dieser Weise ableiten lassen, hebe ich nur noch die interessante, von Malaguti unter dem Namen Acide chloroxalvinique anhydre, von L. Gmelin unter dem Namen Chloroxäthid angeführte Verbindung hervor. Sie ist nämlich metaoxalsaures Pentachloräthyl:

Oxalsaures Pentachloräthyl $\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C^4}O^4 \\ H.C^4Cl^5 \end{matrix}\right\} O^4.$

Metaoxalsaures Pentachloräthyl $\underbrace{\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C^4}O^4 \\ C^4Cl^5 \end{matrix}\right\} O^2}_{O.}$

Endlich kommt auch Vertretung von HO^2 durch Schwefel vor. So leiten sich z. B. die Verbindungen des Kakodyls (des von Baeyer als dreiatomig erkannten Bimethylarsens) von der dreiatomigen Kakodylsäure ab:

Dreibasische Kakodylsäure (unbekannt) $\left.\begin{matrix} (C^2\overset{\prime\prime\prime}{H^3})^2As \\ H.H.H. \end{matrix}\right\} O^6.$

Kakodyloxychlorür $\underbrace{\left.\begin{matrix} (C^2\overset{\prime\prime\prime}{H^3})^2As \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4}_{Cl.}$

Einatomige Kakodylsäure (Metakakodylsäure.) $\underbrace{\left.\begin{matrix} (C^2H^3)^2As \\ H \end{matrix}\right\} O^2}_{O.O.}$

Sulfokakodylsäure $\underbrace{\left.\begin{matrix} (C^2H^3)^2As \\ H \end{matrix}\right\} S^2}_{S.S.}$

Bei der Annahme der Substitution von HO^2 durch O gelangen wir zu einem Aequivalent der Oxyde, welches, wenn

dieselben in Dampfform übergeführt werden können, 2 Vol. entspricht.

Alkohol 4 Vol.	Aether 2 Vol.
$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2.$	$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\O\end{matrix}\right\}$

Wenn es sich daher um das wirkliche Aequivalent des Oxyds in isolirter Form handeln würde, so müfste bei den ein- und dreiatomigen Radicalen bei dieser und jeder andern Derivation von 2 Mol. Oxydhydrat ausgegangen werden.

Wie nun die Substitution von HO^2 durch Cl durch die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf die Oxydhydrate vor sich geht,

$$\left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}R\\Cl\end{matrix} + 2\,HO,\quad \left.\begin{matrix}R''\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + 2\,\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix} = \left.\begin{matrix}R''\\Cl^2\end{matrix}\right\} + 4\,HO$$

$$\text{und } \left.\begin{matrix}R'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^6 + 3\,\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix} = \left.\begin{matrix}R'''\\Cl^3\end{matrix}\right\} + 6\,HO,$$

so könnte man sich den Uebergang von Oxydhydrat in Oxyd durch die Einwirkung von Wasser auf Oxydhydrat vorstellen. Eine Anschauung, welche allerdings paradox erscheint. Der chemische Vorgang des Uebergangs eines Oxydhydrats in Oxyd besteht übrigens meines Dafürhaltens nicht in einer blofsen Trennung des Oxyds vom Wasser, sondern in der Aufeinanderwirkung zweier Molecüle Oxydhydrat.

$$\left.\begin{matrix}Cu\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}Cu\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}Cu\\Cu\end{matrix}\right\}O^2 + H^2O^2$$

$$\left.\begin{matrix}PO^2\\H.Na.Na\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}PO^2\\H.Na.Na\end{matrix}\right\}O^6 = 2\left(\left.\begin{matrix}PO^{2\cdot}\\Na.Na.\end{matrix}\right\}O^4\right) + H^2O^2.$$
$$\underbrace{\qquad}_{O}$$

Karlsruhe, August 1858.

Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Göttingen;

Abtheilung des Prof. *H. Limpricht.*

---

18. Verbindungen des Alloxans mit sauren schwefligsauren Alkalien;

von Dr. *Wuth* aus Wiesbaden.

Die Zusammensetzung der drei aus der Harnsäure sich ableitenden Verbindungen, ***Alloxantin, Purpursäure und Thionursäure,*** läfst sich in folgender Weise auffassen :

$C_{16}H_4N_4O_{14}$	=	$C_8H_4N_2O_8$	+	$C_8H_2N_2O_8$	—	2 HO
Alloxantin		Dialursäure		Alloxan		
$C_{16}H_5N_5O_{12}$	=	$C_8H_5N_3O_6$	+	$C_8H_2N_2O_8$	—	2 HO
Purpursäure		Dialuramid		Alloxan		
$C_8H_5N_3S_2O_{12}$	=	$C_8H_5N_3O_6$	+	$S_2H_2O_8$	—	2 HO
Thionursäure		Dialuramid		Schwefelsäure.		

Es wird hiernach wahrscheinlich, dafs noch eine vierte Verbindung sich darstellen läfst, die zur Thionursäure in demselben Verhältnifs steht, wie das Alloxantin zur Purpursäure; deren Zusammensetzung also sein würde :

$C_8H_4N_2S_2O_{14}$	=	$C_8H_4N_2O_8$	+	$S_2H_2O_8$	—	2 HO
Neue Verbindung		Dialursäure		Schwefelsäure.		

Diese Verbindung könnte eine Säure sein und ich hoffte ihre Salze durch Einwirkung der sauren schwefligsauren Alkalien auf Alloxan zu erhalten, da 1 Atom Alloxan und 1 At. des sauren schwefligsauren Alkali's die Elemente eines Salzes der neuen Säure in sich schliefsen :

$C_8H_3NaN_2S_2O_{14}$	=	$C_8H_2N_2O_8$	+	S_2NaHO_6
Natronsalz der neuen Säure		Alloxan		Saures schwefligs. Natron.

Die Bildung bestände aber nicht in einfacher Aneinanderlagerung beider Substanzen, sondern die schweflige Säure würde zu Schwefelsäure oxydirt, das Alloxan in Dialursäure verwandelt, denn nur in diesem Falle hätte die oben hervorgehobene Relation statt, dafs die neue Verbindung sich zur Thionursäure verhalten soll, wie das Alloxantin zur Purpursäure.

Das Alloxan geht wirklich schön krystallisirende Verbindungen mit den sauren schwefligsauren Alkalien ein, die jedoch auf Zusatz einer anderen Säure wieder schweflige Säure entwickeln; sie sind daher nicht die gesuchten Verbindungen und müssen angesehen werden, wie z. B. die Verbindungen der Aldehyde oder des Isatins mit den schwefligsauren Salzen.

1. *Alloxan mit saurem schwefligsaurem Kali* $C_8H_3KN_2S_2O_{14} + 2$ aq. — Gepulvertes Alloxan wird in eine concentrirte Lösung des sauren schwefligsauren Kali's unter fortwährendem Umrühren und gelindem Erwärmen so lange eingetragen, als es sich noch löst; die filtrirte Flüssigkeit setzt nach einigen Stunden grofse, schön ausgebildete Krystalle der neuen Verbindung ab, die ziemlich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich sind und schwach sauer reagiren. Sie verlieren bei 100^0 das Krystallwasser und färben sich schwach roth.

1) 1,7873 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten beim Glühen mit etwas Schwefelsäure 0,5808 Grm. schwefelsaures Kali.

2) 0,5495 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten beim Glühen mit etwas Schwefelsäure 0,1845 Grm. schwefelsaures Kali.

3) 1,8297 Grm. mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt, lieferten 1,5415 Grm. schwefelsauren Baryt.

4) 1,3615 Grm. mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt, lieferten 1,155 Grm. schwefelsauren Baryt.

5) 0,744 Grm. verloren bei 100° 0,0475 Grm. Wasser.

6) 0,289 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt lieferten 0,182 Grm. Kohlensäure und 0,0605 Grm. Wasser.

Berechnet nach der Formel $C_8H_8KN_2S_2O_{14}$ + 2 aq.			Gefunden	
C_8	48	17,1	17,1	
H_5	5	1,8	2,3	
K	39	13,9	14,5	13,6
N_2	28	—	—	—
S_2O_4	64	22,8	23,1	23,3
O_{12}	96	—	—	—
	280.			
Krystallwasser		6,4	6,4.	

Alloxan mit saurem schwefligsaurem Natron $C_8H_3NaN_2S_2O_{14}$ + 3 aq. — Die Darstellung ist wie die der Kaliverbindung und man erhält gleichfalls grofse, gut ausgebildete Krystalle, die aber weit löslicher als jene sind. Das Krystallwasser entweicht bei 100° unter schwacher Röthung des Rückstandes.

1) 0,289 Grm. lieferten beim Glühen mit etwas Schwefelsäure 0,0765 Grm. schwefelsaures Natron.

2) 0,324 Grm. lieferten nach der Oxydation mit Salzsäure und chlorsaurem Kali 0,269 Grm. schwefelsauren Baryt.

3) 0,36 Grm. verloren bei 100° 0,035 Grm. Wasser.

4) 0,2545 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt lieferten 0,169 Grm. Kohlensäure und 0,064 Grm. Wasser.

Berechnet nach der Formel $C_8H_8NaN_2S_2O_{14}$ + 3 aq.			Gefunden
C_8	48	17,6	18,1
H_6	6	2,2	2,7
Na	23	8,4	8,5
N_2	28	—	—
S_2O_4	64	23,4	22,9
O_{13}	104	—	—
	273.		
Krystallwasser		9,8	9,7.

Alloxan mit saurem schwefligs. Ammoniak $C_8H_3(NH_4)N_2S_2O_{14} + 2 aq.$ — Das Alloxan wird so leicht von saurem schwefligsaurem Ammoniak gelöst, dafs Anwendung von Wärme überflüssig ist. Die Verbindung gleicht den beiden vorhergehenden, ist aber viel leichter löslich in Wasser.

1) 0,9085 Grm. mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oxydirt lieferten 0,8455 Grm. schwefelsauren Baryt.

2) 0,5150 Grm. verloren bei 100° 0,037 Grm. Wasser.

3) 0,175 Grm. lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,1205 Grm. Kohlensäure und 0,057 Grm. Wasser.

4) 0,3065 Grm. lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,207 Grm. Kohlensäure und 0,1025 Grm. Wasser.

Berechnet nach der Formel $C_8H_8(NH_4)N_2S_2O_{14} + 2$ aq.			Gefunden	
C_8	48	18,5	18,7	18,4
H_9	9	3,4	3,6	3,7
N_3	42	16,2	15,5	—
S_2O_4	64	24,7	24,3	—
O_{12}	96	—	—	—
	259.			
Krystallwasser		6,9	7,1.	

Entsprechende Verbindungen mit anderen Metallen liefsen sich durch Fällung mit Salzen nicht erhalten; es entstand allerdings z. B. mit Chlorbaryum oder salpetersaurem Silber ein Niederschlag, der aber nur schwefligsaurer Baryt oder schwefligsaures Silber war.

Ich will hier bemerken, dafs Gregory wahrscheinlich die von mir beschriebene Kaliverbindung beobachtet hat, denn er führt an*), dafs ein Gemisch von wässerigem Alloxan mit überschüssiger schwefliger Säure auf Zusatz von Kali bis zur schwach alkalischen Reaction glänzende Krystalle eines

*) Journ. f. pract. Chem. XXXII, 280.

Kalisalzes liefere, dessen Säure aus 1 At. Alloxan und 2 At. schwefliger Säure bestehe. Die Vermuthung aber, dafs diese Säure im isolirten Zustande in Form grofser durchsichtiger verwitternder Krystalle gewonnen werde, wenn man Alloxan mit schwefliger Säure in gelinder Wärme abdampft, kann ich nicht bestätigen : Läfst man die Lösung des Alloxans in schwefliger Säure bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so krystallisirt nur wieder unverändertes Alloxan heraus; dampft man in sehr gelinder Wärme ein, so entsteht Alloxantin. Das so erhaltene Alloxantin wurde analysirt.

0,2675 Grm. lieferten 0,2905 Grm. Kohlensäure und 0,075 Grm. Wasser.

0,2305 Grm. lieferten 0,2370 Grm. Kohlensäure und 0,0688 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{16}H_4N_4O_{14} + 6$ aq.		Gefunden
C_{16}	96	29,8	29,6 - 28,0
H_{10}	10	3,1	3,1 - 3,2
N_4	56	—	—
O_{20}	160	—	—
	322.		

Alloxantin scheint keine Verbindungen mit den sauren schwefligsauren Alkalien einzugehen; es löst sich darin nicht leichter, als in Wasser. Wird eine heifs gesättigte Alloxantinlösung mit saurem schwefligsaurem Ammoniak vermischt, so setzen sich beim Erkalten Krystalle von *dialursaurem Ammoniak* ab. Sie entwickelten schon in der Kälte mit Kali Ammoniak, enthielten keinen Schwefel und ihre Lösung mit Säuren vermischt schied Krystalle der Dialursäure aus. Ueberdiefs lieferten

0,1995 Grm. bei der Verbrennung 0,217 Grm. Kohlensäure und 0,084 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_8H_8(NH_4)N_2O_8$		Gefunden
C_8	48	29,8	29,7
H_7	7	4,3	4,6
N_8	42	—	—
O_8	64	—	—
	161.		

19. Notiz über die Analyse stickstoffhaltiger organischer Verbindungen;

von *H. Limpricht.*

Bekanntlich legt man bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Körper, besonders der Nitroverbindungen, vor das Kupferoxyd eine Lage metallisches Kupfer, das beim Glühen die Oxydationsstufen des Stickstoffs zu Stickgas reducirt. Die volumetrischen Stickstoffbestimmungen beruhen ja gerade auf dieser Eigenschaft des metallischen Kupfers, in höherer Temperatur aus den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs letzteren in Freiheit zu setzen und allen Sauerstoff zu absorbiren. Das metallische Kupfer besitzt aber auch eine Eigenschaft, welche früher unbeachtet geblieben ist, nämlich schon in dunkeler Rothglühhitze die Kohlensäure zu Kohlenoxyd zu reduciren, und man findet defshalb bei vorgelegtem metallischem Kupfer, wenn es sich um eine Kohlenstoffbestimmung handelt, einen zu geringen Kohlenstoffgehalt, und wenn der Stickstoff in Gasform gemessen werden soll, einen Ueberschufs an Stickstoff.

Es ist in der That unbegreiflich, wie so viele Analysen nach dieser fehlerhaften Methode ausgeführt richtige Resul-

tate geliefert haben können, und ich wage defshalb auch nur, die Unbrauchbarkeit derselben — vor dem Kupferoxyd eine Lage metallisches Kupfer anzubringen — auszusprechen, nachdem ich durch die directesten Versuche davon überzeugt worden bin.

Das zu diesen Versuchen angewandte metallische Kupfer war aus gekörntem Kupferoxyd durch Reduction mit Wasserstoff dargestellt. Eine 4 bis 6 Zoll lange Schicht desselben, die in einem böhmischen Rohr so stark erhitzt wurde, wie es bei der Verbrennung organischer Körper erforderlich ist, reducirte in einer Viertelstunde 50 CC. Kohlensäure zu Kohlenoxyd. Die Kohlensäure wurde in trockenem und feuchtem Zustande angewandt und war entweder mit Salzsäure aus Marmor oder durch Glühen des Magnesits entwickelt. Das Kohlenoxydgas wurde in einem zum Theil mit concentrirter Kalilauge gefülltem Rohr über Quecksilber aufgefangen und brannte mit blauer Flamme.

Hat man bei der bekannten volumetrischen Stickstoffbestimmung alle Luft aus dem Verbrennungsrohr durch Kohlensäure so vollständig ausgetrieben*), dafs das austretende Gas ohne den geringsten Rückstand von Kalilauge absorbirt wird, so tritt wieder ein von Kalilauge nicht absorbirt werdendes Gas auf, wenn das metallische Kupfer im vorderen Theil des Verbrennungsrohres erhitzt wird. Diese Beobachtung, so wie zahlreiche unrichtige Stickstoffbestim-

*) Das beste Material zur Entwickelung der Kohlensäure für diesen Zweck ist gröblich gepulverter Magnesit, der bei einer Temperatur, bei welcher das Verbrennungsrohr noch nicht seine Form verändert, einen anhaltenden Strom Kohlensäure liefert, so dafs eine 4 bis 6 Zoll lange Schicht desselben hinreicht, anfangs alle Luft und am Ende des Versuchs alles Stickgas aus einer 4 Fufs langen Verbrennungsröhre auszutreiben.

mungen, gaben Veranlassung, das Verhalten der Kohlensäure zu Kupfer näher zu prüfen.

Zum Glück kann dem Fehler leicht vorgebeugt werden. Man hat nur nöthig, vor das metallische Kupfer noch eine Lage Kupferoxyd zu legen, welches natürlich alles Kohlenoxyd wieder zu Kohlensäure oxydirt; es wird dann das austretende Gas, so lange kein Stickgas zugegen ist, vollständig von Kalilauge absorbirt. Hat man zwischen Kupfer und Kupferoxyd einen Asbestpfropf gelegt, so kann man deutlich beobachten, dafs der dem Kupfer zunächst liegende Theil des Kupferoxyds reducirt wird.

Ich halte es für überflüssig, nach diesen Thatsachen noch Analysen anzuführen, die zeigen, wie bedeutend der Fehler werden kann, wenn nach der bisher gebräuchlichen Methode mit metallischem Kupfer als vorderster Schicht im Rohr ein stickstoffhaltiger Körper verbrannt wird; leider ist dadurch viele Zeit und kostbares Material verloren gegangen.

Spanische Zinkblüthe;

von *T. Petersen* und *E. Voit.*

Das wasserhaltige Zinkcarbonat (Zinkblüthe) der Zinklagerstätten Spaniens scheint keine bestimmte Zusammensetzung zu besitzen, indem die Analysen verschiedener Erzsorten nicht unerhebliche Abweichungen zeigen.

Smithson ertheilt der Zinkblüthe die Formel :

$$\dot{Zn}^3\ddot{C} + 3\,\dot{H}\,^{*})$$

---

*) Gmelin's Handb. III, 13.

Die von uns untersuchte Zinkblüthe von Santander bei Cumillas in Spanien bildet derbe homogene Massen von splitterigem Bruch und rein weifser Farbe, häufig mit eckigen Absonderungen, deren Zwischenräume von Kieselzinkerz und Zinkspath durchsetzt sind. Ihr specifisches Gewicht wurde zu 3,252 bestimmt.

Die ersten Analysen (A) wurden mit Proben angestellt, welche aus dem Inneren gröfserer Stücke erbrochen waren. Nach Verlauf eines Vierteljahres wurden die zerschlagenen Stücke wieder untersucht und etwas anders zusammengesetzt befunden (B). Nach längerer Zeit veränderten sich dieselben unmerklich mehr. Uebrigens verlor die Zinkblüthe *) bei gelindem Erwärmen schon in kurzer Zeit an Kohlensäure und Wasser.

Analysen A.

I. 0,8067 Grm. gaben 0,5889 Grm. ZnO.

II. 0,6763 Grm. gaben 0,4945 Grm. ZnO, 0,1001 Grm. CO^2 und 0,0804 Grm. HO.

III. 1,3309 Grm. gaben 0,9734 Grm. ZnO.

IV. 0,4339 Grm. gaben 0,0655 Grm. CO^2.

V. 1,6896 Grm. gaben 0,2597 Grm. CO^2.

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
ZnO	73,0	73,12	73,14	—	—	73,1
CO^2	—	14,8	—	15,1	15,3	15,1
HO	—	11,88	—	—	—	11,8
						100,0.

*) Herr M. Braun giebt in einer brieflichen Mittheilung an Herrn Prof. Weltzien zwei Analysen derselben Zinkblüthe. Die Werthe nähern sich den von uns gefundenen :

	I.	II.
ZnO	73,15	73,83
CO^2	13,33	14,32
HO	12,96	11,87
Beigemengtes Zinksilicat	1,34	—

Analysen B.

I. 0,5703 Grm. gaben 0,423 Grm. ZnO.
II. 0,4471 Grm. gaben 0,3323 Grm. ZnO.
III. 0,421 Grm. gaben 0,325 Grm. ZnO.
IV. 1,20 Grm. gaben 0,895 Grm. ZnO.
V. 0,653 Grm. gaben 0,488 Grm. ZnO, 0,0902 Grm. CO^2 nnd 0,0748 Grm. HO.

	I.	II.	III.	IV.	V.
ZnO	74,15	74,33	74,82	74,58	74,73
CO^2	—	—	—	—	13,81
HO	—	—	—	—	11,45
					99,99.

Die Zinkblüthe ist in einer Mischung von Ammoniak und kohlensaurem Ammonium fast vollständig löslich.

0,549 Grm. hinterliefsen nur 0,003 Grm. unlöslichen zinkhaltigen Rückstand; er enthielt Kieselgalmei und Spuren von Eisenoxyd und Kalk.

Wir bemerken, dafs die Analysen A mit dem von Lefort durch Fällen gleicher Aequivalente von Zinksalz und kohlensaurem Natrium in der Siedehitze constant erhaltenen Niederschlage (8 ZnO, 3 CO^2, 6 HO) übereinstimmen, die Analysen B dagegen sich auf die Formel $ZnOCO^2 + 2\ ZnOHO$ beziehen lassen. Auch die Zusammensetzung der Kieselzinkerze ist, sogar bei reinen krystallisirten Stücken von gleichem Ansehen, nicht selten verschieden.

Carlsruhe, im Juli 1858.

Ueber die Einwirkung des Chlors im Sonnenlichte auf die salzsauren Verbindungen einiger organischen Basen;

von Dr. *Anton Geuther* und Dr. *G. Hofacker*.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Salmiak entsteht bekanntlich Chlorstickstoff. Es schien uns der Mühe werth, zu versuchen, was wohl entstehen würde, wenn wir anstatt des Ammoniaks verschiedene Aminbasen in Verbindung mit Salzsäure der Einwirkung des Chlorgases aussetzten.

Einwirkung auf salzsaures Aethylamin.

Auf Aethylamin für sich wirkt Chlorgas nach Wurtz ein unter Bildung von Bichloräthylamin, welches seinerseits durch Chlorgas in gelbe Krystallflitter verwandelt wird, deren Zusammensetzung nicht weiter studirt ist.

Das Aethylamin bereiteten wir durch Einwirkung von Ammoniak auf Jodäthyl, destillirten es mit Natronlauge aus der Jodverbindung und fingen es in Salzsäure auf. Die im Wasserbade zur Trockne gebrachte Krystallmasse wurde in wenig Wasser aufgelöst und in einen Kolben gegeben, welcher mit einem andern leeren Kolben durch Gasleitungsröhren verbunden war, um die vielleicht sich bildenden flüchtigen Producte vor dem Weggange zu bewahren. Zu diesem Zwecke wurde letzterer noch mit einem nassen Tuche völlig umgeben. Das Chlorgas bewirkt bei seinem Durchgange durch die salzsaure Aethylaminlösung bald, vorzüglich wenn das directe Sonnenlicht des Morgens wirkt, ein Dampfen im Kolben und es bildet sich neben einer gelinden Entwicklung von Stickgas eine ölige Flüssigkeit, welche an den Wänden

des Kolbens sich verdichtend herabfliefst. Bald darauf bedecken sich die letzteren mit einer Bildung von sternartig gruppirten Krystallen, deren Menge und Gröfse immer zunimmt. Sie sind ziemlich flüchtig, denn der einfache Gasstrom führt schon etwas davon fort in den abgekühlten Kolben. Es tritt ein Zeitpunkt ein, von wo an die Vermehrung der Krystalle aufhört, was wir der schützenden Wirkung der reichlich gebildeten Salzsäure zuschreiben, da der erstere Effect wieder zum Vorschein kommt, wenn man die übrig gebliebene Flüssigkeit, welche, wie wir uns durch die Analyse des Platinsalzes überzeugt haben, unverändertes salzsaures Aethylamin enthält, im Wasserbade abermals zur Trockne verdunstet, und nun in Wasser gelöst der erneuten Einwirkung des Chlors aussetzt.

Die Krystalle wurden mit Wasser, worin sie unlöslich sind, aus dem Kolben gespült. Dabei bemerkt man anfänglich den stark reizenden Geruch von Chlorstickstoff, welcher aber allmälig verschwindet, und es bleibt der campherartige der Krystalle allein übrig. Dieselben wurden auf dem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen. Sie besitzen alle Eigenschaften des von Faraday entdeckten *Anderthalb-Chlorkohlenstoffs* C^4Cl^6, den dieser durch Behandlung des holländischen Liquors mit Chlor erhalten hatte. Sie verflüchtigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, verbreiten einen aromatischen campherartigen Geruch, sind unlöslich in Wasser, löslich aber in Alkohol und Aether.

Zum Zweck der Kohlenstoffbestimmung trockneten wir sie über Schwefelsäure. 0,2815 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0,1018 Kohlensäure, was 9,84 pC. Kohlenstoff entspricht; nach der Berechnung sollten 10,12 pC. gefunden werden.

Auf diese Weise kann man sämmtliches Aethylamin in Chlorkohlenstoff und Salmiak zerlegen, welcher letztere

seinerseits wieder in Salzsäure und Stickgas zersetzt wird. Das ölige Product, welches vor der Bildung der Krystalle bemerkbar ist, ist wohl ein Chlorproduct des Leuchtgases, welches der Bildung des Anderthalb-Chlorkohlenstoffs vorhergeht.

Einwirkung auf salzsaures Amylamin.

Das Amylamin stellten wir nach der Methode von Wurtz dar, indem wir ganz trocknen amylschwefelsauren Kalk mit cyansaurem Kali destillirten und den dabei sich bildenden Cyansäure-Amyläther mit sehr starker Kalilauge längere Zeit in einem Retörtchen, dessen Hals zum Zwecke des Zurückfliefsens aufgerichtet war, erhitzten, ehe wir destillirten; es scheint uns diefs, da die Bildung von Amylamin nur allmälig vor sich geht, immer nöthig zu sein. Zugleich bemerken wir noch, dafs bei der Darstellung des Cyansäure-Amyläthers, trotzdem wir ganz trockenes Material anwandten, vorzüglich zu Ende der Operation bedeutende Mengen eines weifsen Sublimats auftraten, welches neben kohlensaurem Ammoniak viel kohlensaures Amylamin enthielt. Wir setzten das neutrale salzsaure Amylamin in dem nämlichen Apparate, welchen wir bei dem Aethylamin angewandt hatten, der Einwirkung des Chlorgases aus. Dasselbe wirkt in directem Sonnenlichte ebenfalls sogleich ein, was an reichlichen Dämpfen, welche im Kolben auftreten, und an der Entwickelung von Stickgas bemerkbar ist. Nach einiger Zeit werden ölige Tropfen sichtbar, die sich auf dem Boden des Kolbens ansammeln. Nachdem wir einige Tage lang Chlor eingeleitet hatten, schien sich der ölartige Körper, welcher in etwas gröfserer Menge entstanden war, nicht weiter zu vermehren. Wir trennten ihn daher von der Flüssigkeit, entwässerten ihn und versuchten ihn zu destilliren. Dabei trat indessen Zersetzung desselben unter Bildung von

Salzsäure und Abscheidung von viel Kohle ein. Letzteres deutet vielleicht einen Sauerstoffgehalt in der Verbindung an. Wir sind nicht sicher, ob dieser ölige Körper das Endproduct der Einwirkung des Chlorgases ist, und beabsichtigen daher diesen Versuch zu wiederholen.

Einwirkung auf salzsaures Anilin.

Aus der Lösung des salzsauren Anilins, einige Tage der Einwirkung des Chlorgases ausgesetzt, schied sich ein brauner harzartiger Körper ab. Als sich die Menge desselben nicht weiter vermehrte, untersuchten wir die überstehende wässerige Flüssigkeit und fanden darin eine beträchtliche Menge von Salmiak. Den harzartigen Körper unterwarfen wir mit Wasser der weiteren Einwirkung von Chlor, indem wir zugleich auf 60 bis 70⁰ erwärmten, wobei derselbe dickflüssig ist. Nach 3 bis 4 Tagen wurden in der braunen Masse kleine gelbe Krystalle sichtbar, welche sich mit einem Gemisch von Weingeist und Aether, worin sie fast unlöslich sind, von der übrigen harzartigen Masse, die sich dabei auflöst, trennen liefsen. Wir erhielten so eine beträchtliche Menge dieser Verbindung. Dieselbe hatte das Aussehen und die Eigenschaften des *Chloranils* $C^{12}Cl^{4}O^{4}$. Bei gelindem Erhitzen sublimirte sie sich unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen, und gab mit heifser verdünnter Kalilauge eine purpurrothe Lösung, aus welcher sich beim Erkalten rothe Nadeln von chloranilsaurem Kali abschieden. Destillirt man den Alkohol und Aether von dem gelösten harzartigen Körper ab und setzt diesen abermals mit Wasser der Einwirkung von Chlorgas und Wärme aus, so erhält man neue Mengen Chloranil, so dafs man durch wiederholte Behandlung als letztes Product nur Chloranil erhalten wird.

Hierbei wird also, indem Salmiak aus dem salzsauren Anilin sich abscheidet und der übrige Wasserstoff durch

Chlor ersetzt wird, auch zugleich Sauerstoff in die Verbindung aufgenommen, und zwar für ein Atom sich abscheidenden Salmiaks vier Atome Sauerstoff. Das Endresultat der Einwirkung läfst sich durch folgende Gleichung ausdrücken :
$C^{12}H^{7}N, HCl + 12\,Cl + 4\,HO = NH^{3}, HCl + 8\,HCl + C^{12}Cl^{4}O^{4}$.
Es scheint uns daher sehr wahrscheinlich, dafs im Anilin der Kohlenwasserstoff $C^{12}H^{4}$ verbunden mit Ammoniak angenommen werden mufs.

Die Analogie des Aethylamins mit dem Anilin, sowie das Verhalten des ersteren zu Chlorgas deuten wohl ebenfalls darauf hin, dafs diefs eine Verbindung von Leuchtgas mit Ammoniak ist.

Durch die Einwirkung von Chlorgas auf *salzsaures Nicotin* haben wir eine schön krystallisirte, in Wasser leicht lösliche, in Alkohol aber unlösliche Chlorverbindung erhalten, mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

Göttingen, den 10. August 1858.

Ueber die Nachbildung krystallisirter Mineralien; nach *H. Sainte-Claire Deville* und *H. Caron* *).

Verschiedene, namentlich auch natürlich vorkommende Metalloxyde, Spinelle und Silicate lassen sich nach Deville und Caron im krystallisirten Zustande künstlich darstellen durch die gegenseitige Einwirkung flüchtiger Fluormetalle und fixer oder flüchtiger Sauerstoffverbindungen. Farbloser *Corund* wird z. B. erhalten, wenn man in einen aus dichter

*) Compt. rend. XLVI, 764.

Kohle angefertigten Tiegel Fluoraluminium bringt, darüber ein aus Kohle bestehendes, Borsäure enthaltendes Schälchen befestigt, und den mit seinem Deckel verschlossenen und gegen die Einwirkung der Luft in angemessener Weise geschützten Tiegel während etwa einer Stunde bei Weifsglühhitze erhält. Die Dämpfe des Fluoraluminiums und der Borsäure zersetzen sich unter Bildung von Fluorbor und von Thonerde, welche letztere sich in weifsen grofsen breiten aber dünnen Krystallen, abgestumpften Rhomboëdern mit Flächen eines hexagonalen Prisma's, abscheidet. Setzt man dem Fluoraluminium eine geringe Menge Fluorchrom zu und wendet einen aus Thonerde gefertigten Tiegel und ein aus Platin bestehendes Schälchen an, so erhält man violettrothen *Rubin;* unter denselben Umständen, manchmal zugleich mit Rubinkrystallen, werden blaue Krystalle von *Saphir* erhalten, deren Färbung entweder auf einem anderen Gehalt an Chrom beruht, oder darauf, dafs letzteres in ihnen in einer anderen Oxydationsstufe enthalten ist, als in den Rubinkrystallen. Bei einem sehr grofsen Gehalt an Chromoxyd nehmen die Thonerdekrystalle die grüne Färbung des Ouwarowit's an. — Eisenfluorid giebt mit Borsäure in derselben Weise lange Nadeln, Aneinanderreihungen von Reguläroctaëdern; es findet hier, bei der hohen Temperatur des Versuchs, eine Reduction des Eisenoxyds zu *Magneteisen* statt. — In gleicher Weise wie die Thonerde läfst sich die *Zirkonerde* krystallinisch erhalten; es bilden sich kleine, zu denen des Salmiaks ähnlichen Dendritenbildungen verwachsene Krystalle, welche selbst in concentrirter Schwefelsäure unlöslich sind, von schmelzendem saurem schwefelsaurem Kali aber angegriffen werden. — Auch das Uranyl-, das Titan- und das Zinnfluorid gaben bei gleicher Behandlung mit Borsäure Krystalle, deren Form und Zusammensetzung indessen noch nicht genauer bestimmt wurden. — Werden die Dämpfe eines Ge-

menges gleicher Aequivalente Fluoraluminium und Fluorberyllium in dem oben beschriebenen Apparate mittelst Borsäure zersetzt, so entstehen deutliche, bis zu mehreren Millimetern grofse Krystalle mit der characteristischen Zwillingsbildung und Streifung des *Cymophans oder Chrysoberylls.* — Zur Nachbildung von *Gahnit* (Thonerde-Zinkoxyd) erhitzt man ein Gemenge von Fluoraluminium und Fluorzink in einem eisernen Gefäfs, worin noch ein mit Borsäure gefülltes Platinschälchen enthalten ist; der Gahnit scheidet sich in stark gefärbten (wohl durch Eisen aus dem Gefäfse), deutlichen und glänzenden Reguläroctaëdern ab.

Sehr kleine, aber oft bestimmbare Krystalle von Silicaten lassen sich erhalten, indem man in dem oben angegebenen Apparat die Dämpfe flüchtiger Fluormetalle auf Kieselerde einwirken läfst. So wurde namentlich eine Verbindung von den äufseren Eigenschaften und der Zusammensetzung des *Stauroliths* $2\,Al_2O_3$, SiO_3 erhalten. — Dieselbe Substanz bildet sich auch leicht, wenn ein Strom von Fluorsiliciumgas bei hoher Temperatur auf Thonerde einwirkt; die amorphe Thonerde wird zu einem Gewebe von Krystallen, welche die Zusammensetzung des Stauroliths haben und über deren Form später Genaueres mitgetheilt werden soll. Zirkonerde giebt, an der Stelle der Thonerde angewendet, kleine Krystalle von dem äufseren Ansehen und dem eigenthümlichen Glanz des natürlich vorkommenden Zirkons.

Bei Versuchen, Smaragd durch Einwirkung der Dämpfe von Fluoraluminium und Fluorberyllium auf Kieselerde darzustellen, wurde eine in hexagonalen Blättern krystallisirende, sehr harte Substanz erhalten, deren Zusammensetzung indessen von der des Smaragds verschieden war.

Deville und Caron theilen noch vorläufig mit, dafs sie Titansäure in Form des *Rutils* durch Zersetzung eines schmelzbaren titansauren Salzes, namentlich des titansauren

Zinnoxyduls, mittelst Kieselerde erhielten. Hierüber, wie über eine aus der Lösung in überschüssigem Zinn in glänzenden breiten Blättern krystallisirende, von Salzsäure nur wenig angegriffen werdende Legirung aus gleichen Aequivalenten Zinn und Eisen werden sie später Genaueres angeben.

Untersuchungen über Veratrumsäure;

von *Wilhelm Merck.*

Da ich bei der Darstellung des Veratrins aus Sabadillsamen Gelegenheit hatte, eine kleine Menge dieser interessanten Säure zu gewinnen, so schien es mir nicht ohne Interesse, dieselbe einer näheren Untersuchung zu unterwerfen. Zu ihrer Darstellung befolgte ich die bereits von meinem Vater (diese Annalen, XXIX, 188) angegebene Methode, erhielt aber aus 5 Centner Samen nur etwa 40 Grm. reine Säure, eine sehr geringe Ausbeute, die wohl durch die leichte Zersetzbarkeit derselben bedingt war.

Um mich von der Reinheit meiner Substanz zu überzeugen, unterwarf ich dieselbe einer Analyse und erhielt folgende Zahlen, welche mit der von Schrötter für die Veratrumsäure (diese Annalen XXIX, 190) aufgestellten Formel $C_{18}H_{10}O_8$ genau übereinstimmen :

	Versuch	Berechnung nach Schrötter's Formel	
C	58,74	C_{18}	59,34
H	5,62	H_{10}	5,49
O	35,64	O_8	35,17
	100,00		100,00.

Die Analyse des Silbersalzes ergab : 37,76, 37,59, 37,81 pC. metallisches Silber; die Formel verlangt 37,76 pC.

Im Folgenden theile ich die Resultate mit, welche ich erhielt, indem ich die Veratrumsäure der Einwirkung verschiedener Reagentien unterwarf.

Bringt man Veratrumsäure mit starker Salpetersäure zusammen, so löst sie sich unter heftiger Wärmeentwickelung auf und durch Zusatz von Wasser wird ein gelber Körper, Nitroveratrumsäure, abgeschieden. Diese Säure ist wenig löslich in Wasser, löst sich sehr leicht in Weingeist und wird aus letzterem in kleinen gelben Krystallblättchen erhalten. Ueber 100° erhitzt zersetzt sie sich. Die Analyse der Nitroveratrumsäure ergab folgende Zusammensetzung :

	Versuch			Berechnung
C	47,14	47,34	47,43	47,57
H	4,68	4,50	4,42	3,96
N	—	—	6,78	6,16
O	—	—	41,37	42,31
			100,00	100,00.

Diese Zahlen entsprechen der Formel : $C_{18}H_9NO_{12}$.

Wird Nitroveratrumsäure abermals mit concentrirter Salpetersäure gekocht, so erhält man leicht die Binitroverbindung; dieselbe krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in schwach gelb gefärbten Nadeln und unterscheidet sich dadurch wesentlich von oben beschriebener Verbindung. Da dieselbe nur schwer von der Mononitroveratrumsäure zu trennen ist, so konnte defshalb keine genau stimmende Analyse erhalten werden.

Chlor und Brom wirken sehr energisch auf Veratrumsäure ein; unter Entwickelung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure erhält man die entsprechenden Substitutionsproducte. Dieselben eignen sich jedoch ihrer harzigen Beschaffenheit halber zu keiner weiteren Untersuchung.

Phosphorchlorid zeigt keine Einwirkung auf Veratrumsäure.

Mischt man Veratrumsäure mit dem dreifachen Gewichte Baryt und erhitzt gelinde in einer Retorte, so findet lebhafte Reaction statt und es destillirt ein farbloser ölartiger Körper über. Hierbei ist wohl zu beachten, dafs die Mischung im Anfang nur ganz allmälig erwärmt wird, denn bei zu grellem Erhitzen entzündet sich die Masse leicht und man erleidet beträchtlichen Verlust.

Der so erhaltene Körper, für den ich den Namen *Veratrol* vorschlage, besitzt einen angenehm aromatischen Geruch, hat ein specifisches Gewicht von 1,086 bei 15°, siedet zwischen 202 bis 205° und erstarrt bei + 15° zu einer krystallinischen Masse. Von Alkalien und schwachen Säuren wird das Veratrol nicht angegriffen. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung :

	Versuch	Berechnung
C	69,49	69,56
H	7,70	7,24
O	22,81	23,20
	100,00	100,00.

Diese Zahlen stimmen mit der Formel :

$$C_{16}H_{10}O_4.$$

Die Veratrumsäure hat also durch Destillation mit Baryt 2 Aequivalente Kohlensäure verloren.

Rauchende Salpetersäure wirkt sehr energisch auf Veratrol ein, man erhält zuerst Mononitroveratrol, welches aus der weingeistigen Lösung in gelben Blättchen anschiefst. Bei längerer Einwirkung der Salpetersäure entsteht Binitroveratrol. Letzteres krystallisirt in langen gelben Nadeln, ist in Wasser schwer, leicht in Weingeist löslich; über 100° erhitzt schmilzt es und verflüchtigt sich, indem es hierbei zersetzt wird.

Ich habe das Binitroveratrol analysirt und fand :

	Versuch			Berechnung
C	41,22	42,31	42,22	42,10
H	3,46	4,02	3,96	3,50
N	—	—	11,69	12,28
O	—	—	42,13	42,12
			100,00	100,00

was folgender Formel entspricht :

$$C_{16}H_8N_2O_{12}.$$

Das Veratrol wird von Brom sehr heftig angegriffen; es entweicht Bromwasserstoffsäure und man erhält eine krystallinische Masse, aus der sich durch wiederholtes Umkrystallisiren leicht die Bibromverbindung darstellen läfst. Das Bibromveratrol ist unlöslich in Wasser, löst sich leicht in Aether und Weingeist und wird aus letzterem in weifsen prismatischen Krystallen abgeschieden. Es schmilzt bei 92° und ist in höherer Temperatur ohne Zersetzung flüchtig. Die Analyse ergab 54,17 pC. Brom; die Formel $C_{16}H_8Br_2O_4$ verlangt 54,04 pC. Bei längerer Einwirkung des Broms auf Veratrol bilden sich Substitutionsproducte, welche noch reicher an Brom sind; dieselben sind aber nicht krystallisirbar.

Ganz in derselben Weise wie Brom wirkt auch das Chlor auf Veratrol; man erhält anfangs eine weifse krystallinische Masse, die sich bei längerem Einleiten von Chlor in ein schmieriges Product umwandelt. Wegen Mangel an Substanz mufste die Analyse der Chlorverbindung unterbleiben.

Um zu erfahren, welcher Klasse von Körpern das Veratrol wohl angehöre, stellte ich mit einer kleinen Menge, die mir noch zu Gebote stand, Versuche in dieser Richtung an, erhielt aber nur negative Resultate; denn weder Phosphorchlorid noch Chlorwasserstoffsäure wirken auf Veratrol ein, Kalium verwandelt es zwar in eine gallertartige Masse, je-

doch kann keine Entwickelung von Wasserstoff dabei beobachtet werden. Eben so wenig scheinen zweifach-schwefligsaures Natron und salpetersaures Silberoxyd irgend eine Wirkung auf dasselbe zu haben.

Ueber Fibroïn und die Substanz des Badeschwamms;

von *J. Schlofsberger.*

Crookewit betrachtet (diese Annalen XLVIII, 43 bis 56), vornehmlich auf Grund von Elementaranalysen, die Hauptsubstanz des Badeschwamms als denselben Stoff, welcher in den Seidenfäden vorkommt und als Fibroïn bekannt ist, nur dafs derselbe in dem Schwamme noch mit kleinen Mengen von Jod, Schwefel und Phosphor verbunden sei, welche in dem Seidenfibroïn fehlen. Bereits in meiner vergleichenden Thierchemie (Bd. I, Abtheil. A, S. 259) habe ich Zweifel hiergegen geäufsert. Die neuen merkwürdigen Lösungsmittel der Seide, das Kupferoxydammoniak und das Nickeloxydulammoniak waren mir sehr willkommen, über diesen Gegenstand einige experimentelle Vergleichungen anzustellen; beweisen doch Elementaranalysen in solchen Fragen allein nicht viel, und gab noch dazu die Verbrennung des gereinigten Badeschwamms Crookewit und Posselt nicht unerhebliche Abweichungen im Gehalt derselben an Kohlenstoff.

Rohe gleichwie ausgekochte Seide quillt in den genannten Reagentien überaus schnell und stark auf und löst sich kurze Zeit darauf; die Farbe der Seidelösung ist bei $CuONH^3$ blau ins Violette, bei dem $NiONH^3$ gelbbraun. Der gewöhnliche

Badeschwamm hingegen erleidet in beiden Reagentien, auch wenn sie ganz frisch und mit den schweren Metalloxyden möglichst gesättigt angewendet werden, ***durchaus keine*** entsprechende Veränderung; selbst nach sechswöchigem Liegen darin konnte weder das Mikroscop noch das bloſse Auge irgend ein Aufgequollensein constatiren; die einzige Veränderung bei der Nickellösung war die, daſs selbige ihre blaue Farbe zum Theil verloren und der Schwamm sich rothbraun gefärbt hatte.

Es konnte die Frage entstehen, ob nicht vielleicht ein Gehalt an auswaschbaren Salzen die Einwirkung jener Flüssigkeiten auf den Badeschwamm verhindere, ähnlich wie ich eine solche hindernde Wirkung der Salze auf die Lösung der Cellulose in $CuONH^3$ entdeckt habe. Darum wurde der Schwamm tüchtig geklopft, fein zerschnitten und mit destillirtem Wasser und sehr verdünnter Salzsäure mehrere Wochen lang ausgewaschen; hierbei wurde zugleich eine überraschend groſse Menge Sand ausgespült. Eine Probe derartig gereinigten Schwamms gab noch 4,66 pC. Asche, worin 0,72 lösliche und 3,94 unlösliche Bestandtheile; eine andere Probe wurde wieder obigen Reagentien ausgesetzt, denen sie aber auch jetzt noch vollständig widerstand.

Mir scheint, daſs diese Thatsachen meinen früheren Zweifeln über das Vorkommen von Fibroïn im Badeschwamm weitere Bekräftigung geben, es wäre denn, daſs die sehr kleinen Mengen von Jod, Schwefel und Phosphor, welche nach Crookewit im Badeschwamm organisch gebunden sind, die Ursache des so ganz verschiedenen Verhaltens (zu den genannten Lösungsmitteln) von dem der Seide bedingen. Natürlich ist hierüber gegenwärtig kaum ein sicheres Urtheil möglich. Ich kann aber bestätigen, daſs der vollkommen ausgewaschene Schwamm mit einem Gemenge von reinem Salpeter und Kalihydrat geglüht eine Masse liefert, welche SO^3, PO^5 und *Jod* enthält, daneben auch etwas Chlor und Eisen-

oxyd. Eben so fand ich in der Substanz des Achsenskelets der *Gorgonien*, nachdem dasselbe mit Wasser und Salzsäure *völlig* ausgewaschen worden war, noch Jod. — Die Menge der Asche, welche der gewaschene Schwamm für sich geglüht liefert, ist oben angegeben; von der Menge der unlöslichen Bestandtheile (3,94 pC.) wurden nur 0,9 durch Salzsäure gelöst; das Uebrige bestand aus zierlichen Kieselnadeln und immer noch beigemengten Quarzkörnern.

Ich schliefse mit einigen Zusätzen zu meinen Mittheilungen über das $CuONH^3$ und $NiONH^3$ in dem Julihefte dieser Annalen. Das *Gespinnst anderer Raupen*, einheimischer Bombyxarten, verhält sich zu beiden in durchaus gleicher Weise wie das der Seidenraupe; die Fäden quellen stark und werden bald unsichtbar, indem sie sich lösen. — Ferner : Lösungen von Kupferoxyd oder Nickeloxydul in *kohlensaurem* Ammoniak wirken in keiner Weise auf Seide; auch zur Baumwolle verhalten sich beide gänzlich unwirksam. Ich erkläre mir hieraus, warum die Lösungen jener Oxyde in Ammoniak bei langem Aufbewahren so viel an lösender Kraft für genannte Fasern einbüfsen, auch wenn man denselben vor dem Gebrauche wieder starken Salmiakgeist beimischt.

Menschliche Milch von ganz enormem Fettgehalt;

von *Demselben.*

Von meinem geehrten Collegen, Prof. v. Bruns, wurde mir unlängst ein milchartiges Fluidum mitgetheilt, aus einer ungeheuer vergröfserten Brust einer kräftigen 26jährigen Fleischersfrau stammend. Es hatte nämlich bei letzterer die

linke Brustdrüse in verhältnifsmäfsig kurzer Zeit einen solchen Umfang erreicht, dafs sie beim Sitzen der Frau auf deren Oberschenkel auflag, ein Gewicht von 14 Pfunden ergab und durch Amputation entfernt werden mufste. Der merkwürdige Fall wird nach seinen geschichtlichen, anatomischen und histologischen Seiten von Herrn Dr. Lotzbeck an einem anderen Orte ausführlich beschrieben werden. Hier sei nur zur Würdigung des chemischen Erfundes an der Milch gesagt, dafs die Gewebe der amputirten Drüse im Zustande der allgemeinen Hypertrophie vorgefunden wurden, dagegen kein Afterproduct, kein irgend als pathologisch aufzufassendes Secret eingemengt war. Die Menge der Milch, welche in den Drüsen enthalten war, belief sich auf etwa 6 Schoppen; leider kamen mir nur einige Unzen zur Untersuchung zu.

Dieselbe war rein weifs, geruchlos, von neutraler Reaction und in sehr eigenthümlicher Weise dickflüssig, rahmähnlich; während das specifische Gewicht der normalen Menschenmilch nach Vernois und Becquerel zwischen 1,02 und 1,046 liegt, war die vorliegende Milch *leichter als Wasser* (0,98 bis 0,99 bei 15°). Das Mikroscop zeigte die normalen Milchkügelchen in gedrängtester Menge und sehr verschiedener Gröfse; doch überschritten sie nach Hrn. Dr. Lotzbeck's Messung nirgends 0,008'''. Von fremdartigen Einmengungen, namentlich gröfseren Fetttropfen, war nichts wahrzunehmen. Bei der qualitativen Vorprüfung zeigte der Proteïnkörper der Milch ganz die gewöhnlichen Eigenschaften des Caseïns der Frauenmilch; Albumin konnte nicht mit Bestimmtheit erwiesen werden.

Die quantitative Analyse wurde in der gewöhnlichen Weise ausgeführt, nur dafs statt des Gypses fein gepulverter und scharf getrockneter Schwerspath in Anwendung kam. Sie ergab :

		Normale Menschenmilch nach Vernois u. Becquerel
Wasser . . .	67,52 (bei 120°)	89-87
Fester Rückstand	32,48	11-13
	100,00	
Wasser	67,52	
Fett	28,54	0,6-5,66
Zucker u. Extractivstoffe	0,75	2,5-5,9
Käsestoff	2,74	3,9
Salze	0,41	0,05-0,33
	99,96.	

Der Schmelzpunkt des mit Aether erhaltenen Fettes, das übrigens auch beim blofsen Trocknen der Milch auf dem Wasserbad in grofser Menge sich ausschied, war 33°; der Erstarrungspunkt 26°.

Zucker wurde mit Bestimmtheit in dem weingeistigen Auszuge nachgewiesen, obgleich seine Menge überaus gering war. — Ueber die Umstände, welche die Erzeugung einer derartigen Milch von unerhörtem Fettgehalt inmitten einer aufserordentlich vergröfserten Mamma bedingten, wage ich keine Vermuthung.

Analyse der Galle des Wels;

von *Demselben.*

Im Bodensee wurde diesen Sommer ein 90 Pfund schwerer Wels gefangen, dessen Galle mir durch die Gefälligkeit des Hrn. Medicinalraths Dr. Hering ganz frisch und in der Gallenblase zugesandt wurde. Die Galle war gelbbraun, besafs einen eigenthümlichen Fischgeruch, liefs unter dem

Mikroscop nur sehr spärliche Epithelien entdecken, reagirte völlig neutral. Die quantitative Analyse nach der von Lehmann angedeuteten Methode wurde von Hrn. stud. Vogtenberger vorgenommen; ich stelle das Ergebnifs mit dem der Analyse einer Pythongalle (diese Ann. CII, 92) hier zusammen:

	Galle des Wels	Galle der Pythonschlange
Wasser	94,48	90,42
Feste Stoffe	5,52	9,58
	100,00	100,00
Wasser	94,48	90,42
Gallensaure Salze . . .	3,63	8,46
Fett	0,23	0,03
Gallenschleim mit Farbstoff	1,48	0,89.

Die gereinigten gallensauren Salze ergaben mit einer Mischung von NO^5BaO und CO^2BaO geglüht bei der Pythongalle 6,04 pC. Schwefel, bei der Galle des Wels nur 5,12 pC. S. Ich sehe in diesem ansehnlich geringeren Schwefelgehalte der Silurusgalle eine Bestätigung eines Resultates von Scherer (Würzburger Verh., Bd. VII, S. 269), der unlängst auf anderem Wege zu dem Schlusse (bei der Galle des Stöhrs) gekommen war, dafs in der *Fischgalle* neben allerdings weit vorherrschender Taurocholsäure doch auch *etwas Glycocholsäure* vorhanden sei.

Ueber einige neue Aethylverbindungen, welche Alkalimetalle enthalten;

von *J. A. Wanklyn.*

Die so bemerkenswerthen Eigenschaften der Klasse von Verbindungen, zu welcher das Kakodyl und das Zinkäthyl gehören, haben mit Recht das Interesse der Chemiker in

ungewöhnlichem Grade den s. g. metallhaltigen organischen Verbindungen zugewendet. Mir ward dadurch Veranlassung, zu untersuchen, ob jene Klasse nicht auch solche Glieder einschliefse, in deren Zusammensetzung Alkalimetalle eingehen. Es konnte als fraglich betrachtet werden, ob nicht eine Verbindung zwischen einem so mächtig electropositiven Körper, wie Kalium oder Natrium, einerseits und einem Kohlenwasserstoff-Radical andererseits unmögliche Bedingungen involvire. Eine Antwort auf diese Frage schien nicht nutzlos zu sein, und einen Beitrag zu dem Vorrath von Thatsachen abzugeben, welcher uns einst Aufklärung über die Bedingungen chemischer Verbindungen verspricht.

Meine Untersuchungen in dieser Richtung haben mich bereits dahin geführt, Verbindungen des Aethyls mit Kalium, Natrium und Lithium hervorzubringen. Ich habe mich auch überzeugt, dafs eine ähnliche Calciumverbindung existirt, und ich habe ferner Verbindungen, welche Methyl an der Stelle des Aethyls enthalten, dargestellt.

Natriumäthyl.

Zur Darstellung dieser Verbindung schien es das nächstliegende, das Verfahren in Anwendung zu bringen, nach welchem sich die entsprechende Zinkverbindung erhalten läfst. Eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung des Natriums auf Jodäthyl wurde demgemäfs ausgeführt. Hinsichtlich der Darstellung von Natriumäthyl wurden hierbei negative Resultate erhalten; doch ergaben sich zu gleicher Zeit mehrere Thatsachen von einigem Interesse, die ich hier anführen will.

Ganz reines Jodäthyl wirkt auf Natrium bei Temperaturen, welche 100° C. nicht übersteigen, fast gar nicht ein. Eben so verhält sich Aether, in welchem, wenn er vollkommen

wasserfrei ist, Natrium bis zum Schmelzen erhitzt werden kann, ohne sich zu oxydiren *).

Gerade so, wie die Einwirkung des Zinks auf Jodäthyl durch die gleichzeitige Anwendung von Aether befördert wird, ist es auch bei der Einwirkung des Natriums. Werden Jodäthyl, Aether und Natrium zusammengebracht, so beginnt, sowohl in der Kälte als auch bei 100°, sofort die Bildung einer blauen Modification von Jodnatrium, dessen Menge dann zunimmt. Aber niemals konnte ich hierbei Anzeigen für die Bildung von Natriumäthyl wahrnehmen.

Läfst man Zink auf Jodäthyl, das mit Aether gemischt ist, einwirken, so entsteht eine Verbindung von Zinkäthyl mit Jodzink, und bei der nachherigen Destillation wird diese Verbindung zu Zinkäthyl und Jodzink gespalten; wird hingegen das nicht destillirte Product mit Wasser behandelt, so erhält man Jodzink und Zinkoxyd — letzteres in dem Mafse, als sich Zinkäthyl bei der Operation gebildet hatte **).

Durch diese Thatsache geleitet, untersuchte ich das bei der Einwirkung von Natrium auf eine Mischung von Jodäthyl und Aether in der Kälte sich bildende Product. Diefs war Jodnatrium, ergab aber weder freies noch kohlensaures Natron. Ich schlofs hieraus, dafs es unmöglich ist, Natriumäthyl nach einem ähnlichen Verfahren, wie Zinkäthyl, darzustellen.

---

*) Gerhardt sagt in seinem Traité de chimie organique (T. II, p. 274), dafs Aether durch Kalium oder Natrium langsam unter Wasserstoffentwickelung angegriffen wird. Der Widerspruch dieser Angabe mit dem, was ich oben sage, scheint darauf zu beruhen, dafs der Aether mit sehr grofser Begierde Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Wendet man *Natrium* an, so läfst sich keine Wasserstoffentwickelung beobachten, wenn man das Alkalimetall und den Aether in zugeschmolzenen Glasröhren im Wasserbade erhitzt.

**) Vgl. Frankland's Abhandlung über Zinkäthyl in den Phil. Trans. of the R. Soc. f. 1855, 259 (diese Annalen XCV, 28).

Vor einigen Monaten machte ich die Wahrnehmung, dafs Kalium und Natrium das Zinkäthyl zersetzen, in der Art, dafs ein Theil des Zinks durch das angewendete Alkalimetall ersetzt wird.

Natriumäthyl wurde nun in folgender Weise dargestellt. Eine Röhre von weichem Glase wurde am einen Ende verschlossen und mit Steinkohlengas gefüllt. In diese Röhre wurde ein einzelnes reines Stück Natrium gebracht, ihr oberes Ende mit dem Finger verschlossen und sie nun — noch mit Steinkohlengas gefüllt — etwa in ihrer Mitte ausgezogen und der ausgezogene Theil zweimal rechtwinkelig umgebogen.

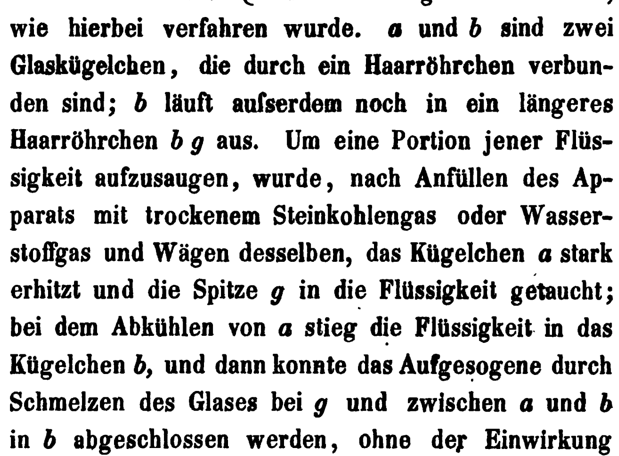
Reines Zinkäthyl, etwa das 10fache Gewicht von dem des Natriums betragend, wurde nun in die Röhre gebracht, und diese vor dem Löthrohr zugeschmolzen. Die so verschlossene Röhre wurde dann in kaltes Wasser gestellt und darin während einiger Tage, unter zeitweisem vorsichtigem Umschütteln, stehen gelassen.

Während dieser Zeit zeigte der Inhalt der Röhre folgende Veränderungen : Das Natrium bekleidete sich mit Zink und verschwand allmälig; zugleich verminderte sich das Gesammtvolum des festen und flüssigen Inhalts der Röhre erheblich. Die Flüssigkeit wurde zähe; sie sonderte sich manchmal zu zwei nicht mit einander mischbaren Schichten, wurde aber bei weiterem Vorschreiten der Einwirkung wieder gleichartig. Gasentwickelung hatte nicht statt. Nach Verlauf einiger Tage enthielt die Röhre metallisches Zink und eine klare farblose Flüssigkeit. Das Gewicht des ersteren wurde bestimmt; dasselbe entsprach dem des in Lösung gegangenen Natriums, so fern je 1 Aeq. Zink durch 1 Aeq. sich lösenden Natriums ausgefällt wurde.

Die farblose Flüssigkeit wurde nun genauer untersucht. Sie bestand aus Zinkäthyl, welches eine Verbindung von

Zinkäthyl mit Natriumäthyl in Lösung hielt. Sie war in hohem Grade entzündlich, begann der Luft ausgesetzt explosionsartig zu verbrennen und hinterliefs einen stark alkalisch reagirenden Rückstand.

Das Arbeiten mit dieser Flüssigkeit bot, bei der grofsen Neigung derselben sich zu oxydiren, erhebliche Schwierigkeiten. Sie mufste in Glaskügelchen, die vorher mit trockenem Wasserstoffgas oder Steinkohlengas gefüllt waren, gebracht werden, und da sie durch Hitze theilweise zersetzt wurde, waren Röhrchen mit doppelten Kugeln anzuwenden, so dafs die zu erhitzende Kugel nicht zugleich die die Flüssigkeit aufnehmende war. (Beistehende Figur verdeutlicht,



wie hierbei verfahren wurde. *a* und *b* sind zwei Glaskügelchen, die durch ein Haarröhrchen verbunden sind; *b* läuft aufserdem noch in ein längeres Haarröhrchen *b g* aus. Um eine Portion jener Flüssigkeit aufzusaugen, wurde, nach Anfüllen des Apparats mit trockenem Steinkohlengas oder Wasserstoffgas und Wägen desselben, das Kügelchen *a* stark erhitzt und die Spitze *g* in die Flüssigkeit getaucht; bei dem Abkühlen von *a* stieg die Flüssigkeit in das Kügelchen *b*, und dann konnte das Aufgesogene durch Schmelzen des Glases bei *g* und zwischen *a* und *b* in *b* abgeschlossen werden, ohne der Einwirkung von Hitze ausgesetzt zu sein. Durch wiederholte Wägungen der verschiedenen Theile des Apparats nach dem Zuschmelzen liefs sich das Gewicht der in *b* eingeschlossenen Flüssigkeit ermitteln.)

Die Flüssigkeit schied bei dem Erkalten auf 0° grofse Mengen schöner Krystalle ab, rhombischer Tafeln, die oft eine beträchtliche Gröfse erreichten. Liefs man die Flüssigkeit in einem Strome von trockenem Wasserstoffgas abdunsten, so lange Zinkäthyl überging, so blieb ein Rückstand

von Krystallen, welcher bei etwa 27° schmolz aber nach dem Schmelzen bei dem Erkalten selbst um mehrere Grade unter den Schmelzpunkt noch flüssig blieb. Die auf letztere Weise erhaltenen Krystalle wurden analysirt und es ergab sich, dafs sie 2 Aeq. Zink auf je 1 Aeq. Natrium enthielten. Es zeigte sich weiter, dafs die analysirte Substanz sich bereits beträchtlich oxydirt hatte, was bei den Manipulationen, die zum Abwägen der für die Analyse bestimmten Krystalle nöthig sind, schwer zu vermeiden war.

I. 0,1827 Grm. der Krystalle gaben 0,0642 Grm. Zinkoxyd und 0,0727 Grm. schwefelsaures Natron.

II. 0,0875 Grm. der Krystalle gaben, über Quecksilber mit einigen Tropfen Wasser in Berührung gebracht, 28,60 Cubikcentimeter (bei 0° und 760^{mm} Druck) reines Aethylwasserstoffgas.

In Procenten :

	I.	II.
Natrium	12,89	—
Zink	28,20	—
Aethylwasserstoff	—	43,9.

Eine eudiometrische Analyse des Aethylwasserstoffgases, das durch Einwirkung von Wasser auf die Krystalle hervorgebracht war, ergab :

	Vol. des angewendeten Gases		Contraction		Kohlensäure
	17,386	:	43,32	:	34,81
=	1	:	2,492	:	2,002.

Für Aethylwasserstoffgas sind diese Verhältnisse theoretisch :

1 : 2,5 : 2,0.

Danach, dafs die Krystalle nur 43,9 pC. Aethylwasserstoff ergaben, war es möglich, dafs sie $2\ ZnC_4H_5 + Na\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right.$ oder dafs sie $2\ ZnC_4H_5 + NaC_4H_5$, in mehr oder weniger oxydirtem Zustande, seien.

Wäre das erstere der Fall, so müſsten bei Einwirkung von Wasser 3 Aeq. Aethylwasserstoff, 2 Aeq. Zinkoxydhydrat und 1 Aeq. Natriumäthyl-Oxyd gebildet werden :

$$2\,ZnC_4H_5 + Na\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix} + 3\,HO = \left\{\begin{array}{l} 2\left.\begin{matrix}Zn\\H\end{matrix}\right\}O_2 \\ + \left.\begin{matrix}NaC_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2 \\ + 3\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}, \end{array}\right.$$

und in der That stimmen die Resultate der Analysen mit den Anforderungen dieser Hypothese überein.

Die Krystalle waren indessen ohne Zweifel schon theilweise oxydirt, und vergeblich wurde nach Natriumäthyl-Oxyd oder dem Hydrat desselben in der Flüssigkeit gesucht, welche bei der Behandlung mit Wasser resultirte.

Um das Mengenverhältniſs des Aethyls zum Natrium im Natriumäthyl festzustellen, analysirte ich nun, statt der Krystalle, die klare Flüssigkeit, die Lösung der Krystalle in Zinkäthyl. Hierbei lieſs sich der Einfluſs etwaiger Oxydation jedenfalls sehr verringern.

Eine neue Portion Zinkäthyl wurde in der oben angegebenen Weise mit Natrium zusammengebracht und einige Tage damit in Berührung gelassen. Als die Einwirkung so weit vorgeschritten war, daſs sich eine klare, bei dem Erkalten um einige Grade in schönen rhombischen Tafeln krystallisirende Flüssigkeit gebildet hatte, wurde etwas von derselben in die oben beschriebenen Glaskugeln gebracht und darin abgewogen. Damit wurden folgende Bestimmungen gemacht.

Die Menge Aethylwasserstoff, die sich bei der Einwirkung von Wasser auf diese Flüssigkeit bildete, wurde ermittelt. Ein ein bekanntes Gewicht der Flüssigkeit enthaltendes Glaskügelchen wurde in einem mit Quecksilber gefüllten Eu-

diometer aufsteigen gelassen und darin zertrümmert. Wasser, und in einigen Fällen Aetznatron, wurde dann aufsteigen gelassen, und wenn die Einwirkung vollendet war, wurde das Volum des entwickelten Gases abgelesen. Bei den folgenden Versuchen wurden verschiedene Eudiometerröhren angewendet.

I. 0,1763 Grm. Flüssigkeit gaben eine Quantität Aethylwasserstoff, die aus folgenden Ablesungen sich ableiten läfst.

Temperatur $19^0,5$ C. Barometerstand . . $753,7^{mm}$.
Im Eudiometer : Stand der Wasserschichte bis 390;
oberer Stand des Quecksilbers . . . 418,8;
unterer „ „ „ . . . 657,5.

Hieraus leiten sich ab :

102,8 CC. Gas (trocken) bei $19,5^0$ u. $496,0^{mm}$ Druck.
= 62,62 „ „ „ „ 0^0 „ 760 „ „
0,45 „ „ , Correction für das von der Wasserschichte absorbirte Gas.

63,07 CC., entsprechend 0,084609 Grm. Aethylwasserstoff, = 47,99 pC.

II. 0,1810 Grm. gaben bei gleicher Behandlung 0,0861 Grm. Aethylwasserstoff.

III. 0,1900 Grm. gaben 0,0897 Grm. Aethylwasserstoff.

IV. 0,1647 Grm. Flüssigkeit gaben 0,0387 Grm. schwefelsaures Natron.

V. 0,2080 Grm. gaben 0,0485 Grm. schwefelsaures Natron.

Nach Procenten :

	Aethylwasserstoff	Natrium
I.	47,99	—
II.	47,59	—
III.	47,22	—
IV.	—	7,61
V.	—	7,55.

Eine Mischung von ZnC_4H_5 mit NaC_4H_5, welche 7,6 pC. Natrium enthält, sollte theoretisch 50,31 pC. Aethylwasserstoff geben. Im Mittel wurden bei den eben angeführten Versuchen 47,60 pC. erhalten.

Erwägt man, dafs eine 1 pC. betragende Oxydation die procentische Menge des Aethylwasserstoffs um fast $2^1/_2$ pC. herabdrückt, und die grofse Schwierigkeit Oxydation zu vermeiden, so mufs man zugestehen, dafs die Versuchsresultate hinlänglich mit der von der eben gegebenen Formel geforderten Zahl übereinstimmen.

Die Formel NaC_4H_5 für Natriumäthyl wird weiter noch bestätigt durch folgende, durch directe Versuche festgestellte Thatsache. Wirkt Natrium auf reines Zinkäthyl ein, so entwickelt sich kein Gas, und für je 1 Aeq. sich lösenden Natriums wird 1 Aeq. Zink ausgefällt :

$$6 \begin{matrix} Zn \\ C_4H_5 \end{matrix} + \left.\begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} Zn \\ Zn \end{matrix}\right\} + 2 \left(\left.\begin{matrix} Na \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} + 2 \left\{\begin{matrix} Zn \\ C_4H_5 \end{matrix}\right. \right).$$

Ich zweifle hiernach nicht daran, dafs die Formel des Natriumäthyls $= \left.\begin{matrix} Na \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}$ und der des Zinkäthyls analog ist, und dafs ersteres auf je 1 Aeq. Natrium 1 Aeq. Aethyl enthält.

Die Krystalle enthalten, nach den oben angegebenen Analysen :

$$\left.\begin{matrix} Na \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} + 2 \left\{\begin{matrix} Zn \\ C_4H_5 \end{matrix}\right. .$$

Viele Versuche wurden angestellt, das Natriumäthyl frei von Zinkäthyl zu erhalten, doch ohne Erfolg. Es gelang eben so wenig, das Natriumäthyl von den Krystallen abzudestilliren, als es möglich war, alles Zinkäthyl abzudestilliren und einen reinen Rückstand von Natriumäthyl zu gewinnen. Werden die Krystalle in einem Kölbchen mäfsig erwärmt, so entwickelt sich Gas und es bleibt metallisches Natrium zugleich mit metallischem Zink zurück, aber der Rückstand ist

nicht kohlenstoffhaltig. Diese Reduction einer Natriumverbindung lediglich durch Hitze steht, wie ich glaube, isolirt und gleichsam wie eine chemische Anomalie da.

Werden die Krystalle mit Kalium im Wasserbade erhitzt, so tritt plötzlich Gasentwickelung auf und es resultirt metallisches Zink zugleich mit einer flüssigen Legirung von Zink und Kalium. Werden die Krystalle mit überschüssigem Natrium im Wasserbade erhitzt, so tritt gleichfalls Gasentwickelung ein.

Es möchte hiernach scheinen, dafs für die Existenz des Natriumäthyls die Verbindung desselben mit Zinkäthyl nothwendig ist.

Die anderen Reactionen der Krystalle $\left.\begin{matrix} NaC_4H_5 \\ 2\ ZnC_4H_5 \end{matrix}\right\}$ sind folgende :

Mit Wasser entwickeln sie reines Aethylwasserstoffgas, unter Bildung von Zinkoxyd- und Natronhydrat. Eine Analyse des Gases wurde oben gegeben, und ich kann noch hinzufügen, dafs dasselbe in Alkohol vollständig löslich, somit nicht etwa eine Mischung gleicher Aequivalente Aethyl und Wasserstoff ist.

Mit Kohlensäure geben die Krystalle propionsaures Natron *). Die Einwirkung findet statt, ohne dafs Aethyl oder ein anderes Gas entwickelt wird, was mit der dem Natriumäthyl oben beigelegten Formel vollkommen in Einklang steht.

Auch Kohlenoxyd wirkt auf die Krystalle ein; mit der Untersuchung dieser Reaction bin ich eben beschäftigt. Sauerstoff, Chlor u. a. wirken, wie ich glaube, darauf in entsprechender Weise wie auf Zinkäthyl ein; doch habe ich das Verhalten der Krystalle gegen diese Körper noch nicht genauer untersucht.

---

*) Vgl. diese Annalen CVII, 125. D. R.

Cyangas wird durch die Lösung dieser Krystalle in Zinkäthyl sofort absorbirt, unter Bildung einer braunen Lösung.

Kaliumäthyl.

Kalium wirkt auf Zinkäthyl noch energischer ein, als Natrium. So viel ich bis jetzt ermittelt habe, ist der Vorgang in beiden Fällen ein sehr ähnlicher. Gerade so, wie bei Anwendung von Natrium, erhielt ich Krystalle, die in überschüssigem Zinkäthyl leicht löslich waren und viel Kalium enthielten. Ich hoffe später Genaueres über diese Verbindung mittheilen zu können.

Auch das Lithium giebt bei Einwirkung auf Zinkäthyl eine krystallinische Verbindung.

Unter den Metallen der alkalischen Erden, Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium, habe ich mit Calcium und mit Magnesium Versuche angestellt. Das Calcium scheint sofort auf Zinkäthyl einzuwirken, während das Magnesium selbst bei der Temperatur des Wasserbads nicht darauf einwirkt.

Da die in dieser Abhandlung besprochene Art der Einwirkung anscheinend einzig in ihrer Art dasteht, mag sie noch in etwas allgemeinerer Weise betrachtet werden.

$$2 \left.\begin{matrix} Zn \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix}\right. = 2 \left.\begin{matrix} Na \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} Zn \\ Zn \end{matrix}\right. .$$

Diese Reaction läfst sich als eine electrochemische Zersetzung betrachten, als ein gewöhnlicher Fall von Ausscheidung eines Metalls durch ein electropositiveres. Hier bildet das Aethyl den electronegativen und das Zink den electropositiven Bestandtheil der Verbindung; Natrium ist electropositiver als Zink und tritt defshalb an die Stelle desselben.

Verfolgt man diese Ansicht weiter und namentlich für den Fall, dafs eine metallhaltige organische Verbindung ein Metall enthält, welches weniger electropositiv ist als das damit verbundene Kohlenwasserstoff-Radical, so könnte man erwarten, dafs dieses Radical selbst durch die Einwirkung von Kalium oder Natrium ausgeschieden und ersetzt würde. Kakodyl z. B. sollte Methyl und Natriumarsenid bilden :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}As + \left\{\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}As + \left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right. .$$

Ein hierher gehöriger Fall ist die bekannte Einwirkung der Alkalimetalle auf Ammoniak :

$$2\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. = 2\left.\begin{matrix}K\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. .$$

Es ist anzunehmen, dafs in dem Ammoniak der Stickstoff den electronegativen Bestandtheil ausmacht.

Gleicher Art ist die Einwirkung von Zinkäthyl auf Ammoniak *) :

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left\{\begin{matrix}Zn\\C_4H_5\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}Zn\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left\{\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right. .$$

Es läfst sich weiter schliefsen : Gerade so, wie der positive Bestandtheil Ersetzung durch eine positivere Substanz zuläfst, läfst sich für den negativen Bestandtheil erwarten, dafs er durch eine negativere Substanz ersetzbar sei. Und in der That giebt die Einwirkung von Chlor und von Sauerstoff auf Zinkäthyl Beispiele für diese letztere Schlufsfolgerung ab.

---

*) Vgl. Frankland's Aufsatz über die Einwirkung des Zinkäthyls auf Ammoniak und von dem letzteren sich ableitende Verbindungen in den Proceedings of the R. Soc. 1857 (wir werden diese, bis jetzt nur in kurzer Anzeige der Resultate vorliegende Untersuchung später ausführlich mittheilen. D. R.).

Ganz im Einklang mit unserer Auffassung würde also eine Reaction wie die folgende sein :

$$6\,NaC_4H_5 + 2\,N = 2\,\left.\begin{matrix}Na\\Na\\Na\end{matrix}\right\}N + 6\,C_4H_5.$$

Die vorstehenden Untersuchungen sind in Prof. Bunsen's Laboratorium in Heidelberg ausgeführt worden.

Ueber die Bildung der Hyperoxyde organischer Säureradicale;

von *B. C. Brodie.*

Die Untersuchungen Gerhardt's haben die grofse Aehnlichkeit dargethan, welche zwischen den einbasischen organischen Säuren und den Protoxyden der Metalle statt hat. Das Chloracetyl entspricht einem Chlormetall, das s. g. Essigsäurehydrat und die wasserfreie Essigsäure entsprechen einem Oxydhydrat und einem wasserfreien Oxyd. Diesen Untersuchungen sind andere gefolgt, die in der stetigen Entwickelung dieser Ansichten ihren Ursprung hatten. Folgende Entdeckung erweitert und bestätigt diese Analogieen. Ich kann dieser Reihe von Verbindungen ein neues Glied hinzufügen, die Hyperoxyde organischer Säureradicale, die Verbindung in der Acetylreihe z. B., welche dem Wasserstoffhyperoxyd oder dem Baryumhyperoxyd entspricht. Von diesen merkwürdigen Verbindungen habe ich zwei dargestellt: das Benzoyl- und das Acetylhyperoxyd; aber das Verfahren, nach welchem dieselben erhalten wurden, ist ohne Zweifel

ausgedehnter Anwendung fähig, und wir können uns als im Besitz einer Klasse von Verbindungen betrachten, die ganz neu sind und deren Untersuchung unsere Kenntnisse wesentlich erweitern mufs.

Diese Hyperoxyde werden dargestellt durch die Einwirkung der wasserfreien organischen Säure oder der entsprechenden Chlorverbindung auf Baryumhyperoxyd. Zuerst ist es nöthig, das letztere Hyperoxyd im reinen Zustande zu bereiten. Diefs erreicht man durch Ausfällen des in Salzsäure gelösten Baryumhyperoxyds mittelst Barytwassers und Trocknen des so erhaltenen Niederschlags im leeren Raum. Das in dieser Weise dargestellte Baryumhyperoxyd ist, bis auf eine Spur beigemengten kohlensauren Salzes, ganz rein; dem äufseren Ansehen nach gleicht es der Magnesia.

Um *Benzoylhyperoxyd* darzustellen, werden äquivalente Mengen Chlorbenzoyl und Baryumhyperoxyd in Wasser gemischt; eine gegenseitige Zersetzung findet statt und eine Substanz bildet sich, welche nach dem Umkrystallisiren aus wasserfreiem Aether folgende Resultate bei der Analyse ergab :

Kohlenstoff	69,23
Wasserstoff	4,10
Sauerstoff	26,67
	100,00.

Die für Benzoylhyperoxyd sich berechnenden Zahlen sind :

C_{14}	168	69,42
H_{10}	10	4,13
O_4	64	26,45
	242	100,00.

Diese Substanz enthält 1 Atom Sauerstoff mehr als die wasserfreie Säure und (wenn wir die Formel auf ihren einfachsten Ausdruck zurückführen) 1 Atom Wasserstoff weniger als das Säurehydrat. Es ist die wasserfreie Benzoësäure

$= C_{14}H_{10}O_3$ und das Benzoylhyperoxyd $= C_{14}H_{10}O_4$, oder das Benzoësäurehydrat $= C_7H_6O_2$ und das Benzoylhyperoxyd $= C_7H_5O_2$, eben so wie Wasser $= H_2O$ und Wasserstoffhyperoxyd $= H_2O_2$ oder $= HO$. — Das Benzoylhyperoxyd scheidet sich aus der Lösung in Aether in grofsen und glänzenden Krystallen aus. Wird es etwas über den Siedepunkt des Wassers erhitzt, so zersetzt es sich unter schwacher Explosion und Entwickelung von Kohlensäure. Bei dem Kochen mit Kalilösung wird es zu Sauerstoff und Benzoësäure gespalten.

Acetylhyperoxyd wird durch Mischen äquivalenter Gewichtsmengen wasserfreier Essigsäure und Baryumhyperoxyd in wasserfreiem Aether dargestellt. Die Mischung, welche von Wärmeentwickelung begleitet ist, darf nur sehr allmälig vorgenommen werden. Nach dem Abfiltriren von dem sich bildenden essigsauren Baryt wird der Aether bei niedriger Temperatur abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit mit Wasser gewaschen. Nach drei- oder viermaligem Behandeln mit Wasser hört dieses auf, sauer zu reagiren, und der Rückstand ist eine zähe Flüssigkeit, Acetylhyperoxyd. Diese Substanz besitzt folgende Eigenschaften. Sie schmeckt ungemein stechend; die kleinste Menge derselben brennt auf die Zunge gebracht wie Cayennepfeffer. Die Substanz in Wasser suspendirt entfärbt schwefelsaure Indigolösung augenblicklich. Sie oxydirt Manganoxydul sofort höher, und wandelt das gelbe Blutlaugensalz zu rothem um. Wird das Acetylhyperoxyd mit Barytwasser übergossen, so bilden sich Baryumhyperoxyd und essigsaurer Baryt. Wird endlich auch nur Ein Tropfen des Acetylhyperoxyds auf einem Uhrglas erhitzt, so erfolgt eine laute Explosion, unter Zertrümmerung des Glases in seine kleinsten Theile.

Zur Analyse des Acetylhyperoxyds benutzte ich seine Zersetzung durch Barytwasser. Eine unbestimmte Menge

der Substanz wurde auf diese Art zersetzt, der bei Zersetzung des so entstandenen Baryumhyperoxyds mittelst Platinschwarz entwickelte Sauerstoff ermittelt, und die Menge des essigsauren Baryts in Form des schwefelsauren Salzes bestimmt. Das Resultat war so, wie wenn das Acetylhyperoxyd zu wasserfreier Essigsäure und Sauerstoff zerlegt würde, nämlich

$$C_4H_6O_4 = C_4H_6O_3 + O.$$

Hiernach müfsten für je 16 Theile entwickelten Sauerstoffs 2 Aeq. essigsaurer Baryt, entsprechend 1 Aeq. schwefelsaurem Baryt (SO_4Ba_2) gebildet werden. Es ist nun

$$\begin{array}{ccc} SO_4Ba_2 & & O \\ 233{,}2 & : & 16 = 100 : 6{,}86. \end{array}$$

Bei dem Versuch wurden 1,776 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten und 0,1225 Sauerstoff entwickelt :

$$1{,}776 : 0{,}1225 = 100 : 6{,}89.$$

Ich habe die Untersuchung dieser Substanzen noch nicht weiter verfolgen können. Doch will ich noch hervorheben, dafs das Acetylhyperoxyd die Elemente der Kohlensäure und des essigsauren Methyls, und das Benzoylhyperoxyd die Elemente der Kohlensäure und des benzoësauren Phenyls enthält. Ich habe festgestellt, dafs das Benzoylhyperoxyd bei vorsichtigem Erhitzen genau 1 Aeq. Kohlensäure verliert, aber die dabei sich bildende Substanz hat, obgleich isomer mit benzoësaurem Phenyl, nicht die Eigenschaften des letzteren. Sie ist ein gelbes Harz, löslich in Aether und in Alkalien, aus welcher letzteren Lösung sie durch Säuren gefällt wird.

Es läfst sich voraussehen, dafs Hyperoxydhydrate existiren, welche zwischen den Hyperoxyden organischer Radicale und dem Wasserstoffhyperoxyd intermediär sind, in demselben Sinne wie die s. g. Hydrate organischer Säuren

zwischen den wasserfreien Säuren und dem Wasser intermediär sind. In der Benzoylreihe würde die derartige Verbindung isomer mit Salicylsäure sein. Doch sind meine Bemühungen, solche Verbindungen darzustellen, bis jetzt erfolglos geblieben; es ist auch zu erwägen, dafs wir für die Existenz eines Baryumhyperoxydhydrats, oder eines einem Protoxydhydrat entsprechenden Hyperoxydhydrats eines andern Metalls keinen Beweis haben. In der Aethylreihe ist der zweiatomige Alkohol von Wurtz ($C_2H_6O_2$) isomer mit dem Hyperoxydhydrat. Aber das wahre Aethylhyperoxydhydrat bleibt noch zu entdecken.

Natürlich wirft sich die Frage auf, welche Resultate sich wohl ergeben bei Anstellung ähnlicher Versuche mit den Chloriden und den Anhydriden der zweibasischen Säuren. Nun läfst sich die Kohlensäure als das Hyperoxyd der Oxalsäure betrachten; sie ist das constante Product bei Einwirkung oxydirender Substanzen auf diesen Körper; und könnten wir das noch unbekannte Anhydrid der Oxalsäure darstellen, so würde es wohl, wie sich mit Grund voraussetzen läfst, sich mit Baryumhyperoxyd zu Oxalsäure und Kohlensäure zersetzen :

$$2\,C_2O_3 + Ba_2O_2 = C_2O_4Ba_2 + 2\,CO_2.$$

Ein ähnlicher Versuch mit wasserfreier Bernsteinsäure würde bernsteinsauren Baryt und eine der Kohlensäure homologe Substanz ergeben, auf deren Existenz auch noch andere Betrachtungen hinweisen. Es wäre vorzeitig, bei diesem Gegenstand zu verweilen; doch habe ich auch in dieser Richtung bereits einige Versuche angestellt.

Ueber die Aether des Glycols;

von *A. Wurtz**).

Das Glycol, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, wird durch Natrium energisch angegriffen, unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung einer Verbindung $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\NaH\end{matrix}\right\}O_4$, einer festen weifsen krystallinischen Substanz. Letztere giebt bei dem Schmelzen mit überschüssigem Natrium im Oelbad nochmals Wasserstoff ab und es beginnt die Bildung einer Verbindung $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\Na_2\end{matrix}\right\}O_4$. Die Bildung der letzteren Verbindung vollendet sich nur sehr schwierig, weil das Product fest wird und das Natrium unter diesen Umständen nur langsam und unvollständig einwirken kann.

Jodäthyl wirkt auf die Verbindung $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\NaH\end{matrix}\right\}O_4$ bei der Temperatur des Wasserbades ein; es bilden sich Jodnatrium und *Aethylglycol* $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Letzteres ist eine ätherartige, sehr angenehm riechende Flüssigkeit. Es bildet bei Einwirkung von Kalium unter Wasserstoffentwickelung eine feste Substanz von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_5\\K\end{matrix}\right\}O_4$, — Glycol, in welchem die beiden Aequivalente basischen Wasserstoffs, das eine durch Kalium, das andere durch Aethyl ersetzt sind. Bei Behandlung mit Jodäthyl giebt diese Substanz Jodkalium und *Diäthylglycol* $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$, eine leicht bewegliche, sehr

*) Compt. rend. XLVII, 346.

durchdringend und angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit, welche unter 758,8^{mm} Druck bei 123°,5 siedet, specifisch leichter als Wasser und unlöslich in demselben ist. Das spec. Gewicht des Diäthylglycols ist bei 0° = 0,7993; die Dampfdichte wurde (bei 212°) = 4,1 gefunden, sie berechnet sich für eine Condensation auf 4 Vol. = 4,085. Die Zusammensetzung des Diäthylglycols ergab sich :

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	61,1	61,0	C_{12}	61,0
Wasserstoff	11,9	12,0	H_{14}	11,9
Sauerstoff	—	—	O_4	28,1
				100,0.

Diese Substanz hat also dieselbe Zusammensetzung und auch dieselbe Dampfdichte wie das Acetal; doch ist sie damit nicht identisch, sondern nur isomer; der Siedepunkt des Acetals (104°) liegt um 20° niedriger als der des Diäthylglycols.

Ich brauche kaum darauf aufmerksam zu machen, wie leicht sich eine gröfsere Zahl von Verbindungen dieser Art hervorbringen läfst, indem man die Verbindung $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\NaH\end{matrix}\right\}O_4$ oder die entsprechende von dem Propylglycol sich ableitende Verbindung mit Jodmethyl, Jodamyl o. a. behandelt, dann die so entstehenden Substanzen der Einwirkung des Kaliums unterwirft, und auf die hier resultirenden Producte wiederum eine Verbindung von Jod mit einem Alkoholradical einwirken läfst.

In dem Diäthylglycol sind die beiden Aequivalente basischen Wasserstoffs des Glycols durch zwei Atome des einatomigen Radicals Aethyl ersetzt. Man kann fragen, ob es nicht möglich ist, jene beiden Aequivalente basischen Wasserstoffs durch Ein Atom des zweiatomigen Radicals Aethylen (C_4H_4) zu ersetzen, so dafs die Verbindung $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}O_4$ sich

bildete, welche zu dem Glycol $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ in derselben Beziehung stünde, wie der Aether $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ zu dem Alkohol $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

Es ist möglich, dafs diese Verbindung existirt; doch habe ich sie noch nicht dargestellt, und ich mufs hinzufügen, dafs ich bei Behandlung des Glycols mit einer die Aetherbildung einleitenden Substanz, dem Chlorzink, nicht die Aetherart $C_8H_8O_4$, sondern die einfachere Verbindung $C_4H_4O_2$, nämlich *Aldehyd*, erhielt.

Setzt man Glycol zu frisch geschmolzenem und gepulvertem Chlorzink, so erhitzt sich das Gemenge und ein Theil des Chlorzinks löst sich sofort auf. Man wendet 3 Theile Chlorzink auf 1 Theil Glycol an, man bringt das Gemenge in einen mit einer Destillationsröhre versehenen Kolben, und erhitzt im Oelbad. Gegen 250° zeigt sich eine ziemlich lebhafte Einwirkung; es entwickeln sich reichlich Dämpfe, die man in einer gut abgekühlten Vorlage auffängt. Wenn die Dampfentwickelung aufgehört hat, findet man in der Vorlage zwei Flüssigkeitsschichten, eine obere ölige, aus einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen bestehende, und eine untere wässerige, in welcher Aldehyd und ein anderes flüchtiges Product gelöst sind. Man trennt diese Körper durch wiederholte fractionirte Destillation. Ich erhielt auf diese Art eine bei 21° siedende Flüssigkeit, deren Lösung in dem zweifachen Volum Aether nach dem Sättigen mit Ammoniakgas Krystalle von Aldehyd-Ammoniak gab. Das zweite, das Aldehyd begleitende Product ist eine flüchtige, in Wasser lösliche, in einer concentrirten Chlorcalciumlösung unlösliche, sehr stark riechende und sehr beifsend schmeckende Flüssigkeit, deren Siedepunkt gegen 70° liegt. Nach einer damit angestellten

Analyse scheint diese Flüssigkeit dieselbe Zusammensetzung zu haben wie das Aldehyd. Ob sie mit letzterem isomer, ob sie der dem Acrylalkohol $C_6H_6O_2$ homologe Alkohol ist, müssen weitere Untersuchungen entscheiden.

Das Propylglycol gab bei gleicher Behandlung mit Chlorzink gegen 50° siedendes Propionaldehyd.

Bekanntlich wirkt bei solchen Reactionen das Chlorzink als wasserentziehendes Mittel, welches die Bildung von Wasser veranlafst. Der Versuch hat somit ergeben, dafs die Glycole bei Entziehung der Elemente des Wassers Aldehyde geben. Will man die eigentlichen (s. g. einfachen) Aether als Alkohole *minus* Wasser betrachten, so sind die Aldehyde die Aether der Glycole. Diese Beziehungen sind durch folgende Formeln einfach dargestellt :

$$\underset{\text{Glycol}}{C_4H_6O_4} = \underset{\text{Aldehyd}}{C_4H_4O_2} + H_2O_2;$$

$$\underset{\text{Propylglycol}}{C_6H_8O_4} = \underset{\text{Propylaldehyd.}}{C_6H_6O_2} + H_2O_2.$$

Ich erinnere zum Schlusse noch daran, dafs die Glycole oder zweiatomigen Alkohole sich bei der Entziehung der Elemente des Wassers gerade so verhalten, wie die zweibasischen Säuren. In der That wird die Bernsteinsäure $C_8H_6O_8$ bei Abgabe von Wasser zu $C_8H_4O_6$, wasserfreier Bernsteinsäure. Die Milchsäure, die Weinsäure und andere zweibasische Säuren verhalten sich eben so. Keiner dieser Körper verdoppelt sein Molecul in dem Augenblick, wo er Wasser abgiebt. Man weifs im Gegentheil durch die schönen Untersuchungen Gerhardt's, dafs die einbasischen Säuren, wenn sie Wasser ausgeben, ihr Molecul verdoppeln, wie es die einatomigen Alkohole thun. In dieser Beziehung verhalten sich also die einbasischen und die zweibasischen Säuren in derselben Weise verschieden, wie es die einatomigen Alkohole und die zweiatomigen Glycole thun. Der

Alkohol verdoppelt bei der Abgabe von Wasser sein Molecul und wird zu Aether; das Glycol wird bei der Abgabe von Wasser einfach zu Aldehyd.

Ueber das Natriumamid;

von Dr. *F. Beilstein* und Dr. *A. Geuther*.

Vor einigen Jahren liefs Hr. Prof. Wöhler durch Hrn. v. Kolb aus Augsburg die Einwirkung von Kohlenoxyd- und Kohlensäuregas auf das Natriumamid untersuchen, weil es wahrscheinlich war, dafs im ersten Fall Cyannatrium, im andern cyansaures Natron gebildet würde. Hr. v. Kolb fand diese Vermuthung für das Kohlenoxydgas bestätigt, aber bei dem Versuch mit dem Kohlensäuregas zeigten sich verwickeltere Verhältnisse, die näher auszumitteln Hr. v. Kolb durch Krankheit verhindert wurde.

Da der Gegenstand uns von Interesse schien, so haben wir gemeinschaftlich diese Versuche wieder aufgenommen und theilen im Folgenden die Resultate derselben mit.

Was zunächst die Darstellungsweise des Natriumamids betrifft, so gelingt dieselbe in gröfserer Menge, wie wir uns durch verschieden abgeänderte Versuche überzeugt haben, am besten auf folgende Weise : Man setzt auf ein Sandbad mehrere, etwa *6* eine Unze fassender Kochfläschchen von nicht zu dünnem Glase und verbindet sie unter einander wie folgt. Durch den doppelt durchbohrten Kork, womit das Fläschchen verschlossen wird, führen zwei Röhren, eine Zuleitungsröhre für das Gas, welche einen Zoll vom Boden entfernt endigt, und eine Ableitungsröhre. Die letztere je

des einen Kochfläschchens wird mit der ersteren je des anderen durch ein Caoutchoucrohr verbunden. Bevor man jedes Fläschchen mit Natrium versieht, mufs man die Luft durch einen Strom trockenen Wasserstoffgases vollkommen entfernt haben. Ist diefs geschehen, so bringt man bei fortgehender Wasserstoffentwickelung etwa 2 Grm. Natrium*) als grobe Stücke in jedes Kochfläschchen und läfst noch so lange Wasserstoff durchstreichen, bis die etwas vorher in Thätigkeit gesetzte Ammoniakgasentwickelung vollkommen luftfreies Gas liefert. Man ersetzt nun den Wasserstoffgasstrom durch den Strom Ammoniakgases, das vorher sorgfältig über Aetzkalk getrocknet und zur völligen Entwässerung noch über Aetzkalistangen geleitet werden mufs. Man erhitzt nun das auf einem Ofen befindliche Sandbad ziemlich stark, das Natrium schmilzt und sogleich beginnt auf der blanken Oberfläche des Metalls die Bildung grünblauer Tropfen. Man kann eine ziemlich starke Hitze geben, ohne fürchten zu müssen, das gebildete Natriumamid wieder zu zerstören; im Gegentheil wirkt dieselbe sehr fördernd auf die Leichtigkeit und Schnelligkeit der Bildung. Geht die Einwirkung gut, so bemerkt man bald eine reichliche Menge flüssigen Amids, auf dem die glänzende Natriumkugel schwimmt und von deren Oberfläche aus die Bildung immer neuer Mengen, durch das fortgesetzte Herabfliefsen von Tropfen sich beurkundend, vor sich geht. Innerhalb 6 bis 7 Stunden ist bei gut geleiteter Operation die völlige Verwandlung des Natriums erreicht. Die an den heifsesten Stellen des Sandbades befindlichen Fläschchen werden gewöhnlich zuerst fertig, und man entfernt dieselben dann aus dem Zusammenhang mit

---

*) Es ist nicht rathsam mehr Metall anzuwenden, da sonst leicht, noch ehe alles Natrium in Amid verwandelt ist, der Boden des Fläschchens durchgefressen werden kann.

den anderen, verschliefst sie sogleich sorgfältig und läfst sie in geneigter Lage erkalten. Das in ihnen erhaltene Natriumamid erstarrt allmälig strahlig krystallinisch als zusammenhängende Masse; während des Erkaltens geht die anfängliche blaue Farbe des Amids in eine braune über, welche, immer heller werdend, nach dem völligen Erkalten als eine olivengrüne, bis ins Fleischrothe variirend, sich darstellt. Die blaueste Farbe zeigen während der Operation hauptsächlich die Stellen der flüssigen Verbindung, welche sich in unmittelbarer Berührung mit dem noch vorhandenen Metall befinden, während die übrigen, mehr davon entfernteren Theilchen, ein mehr braunrothes Ansehen besitzen.

Trotzdem regelmäfsig das Glas beim Erstarren des Natriumamids stark rissig wird, läfst sich letzteres doch in den Fläschchen, worin es dargestellt und erkaltet ist, bei gutem Verschlufs lange unverändert aufbewahren.

Was die Zusammensetzung des Natriumamids betrifft, so ist dieselbe von Gay-Lussac und Thénard sowohl als auch von H. Davy auf indirectem Wege mit grofser Wahrscheinlichkeit festgestellt worden, wonach es die Formel : $NaNH^2$ besitzt. Um auch direct die Zusammensetzung desselben zu erforschen, haben wir das relative Verhältnifs von Ammoniak und Natron, welche bei seiner Zersetzung entstehen, zu bestimmen versucht. Wir warfen zu diesem Zweck ein Stück möglichst reinen Amids, welches aus der Mitte einer gröfseren Masse genommen war, in verdünnte Salzsäure, die sich in einem langhalsigen Kolben befand. Die Zersetzung ist aufserordentlich heftig, und man kann, will man ein durch allzustürmische Einwirkung bedingtes Herausschleudern der Flüssigkeit vermeiden, nur kleine Mengen, die 0,5 Grm. nicht viel übersteigen, anwenden. Die salzsaure Lösung hinterliefs nach dem Eindampfen im Wasserbade und nachherigem Trocknen bei 110° 1,9716 Grm. eines

Gemisches von Salmiak und Kochsalz. Dasselbe zum Glühen erhitzt hinterliefs 1,0625 Grm. Kochsalz. Hiernach berechnen sich auf 1 Atom Chlorammonium 1,069 Atome Chlornatrium. Diefs bestätigt also die bereits dafür aufgestellte Formel : $NaNH^2$.

Was die Einwirkung verschiedener Körper auf das Natriumamid angeht, so bemerken wir im Allgemeinen, dafs wir die Reactionen in Röhren vor sich gehen liefsen, worin wir, während ein Strom trockenen Wasserstoffgases von dem einen Ende her hindurchging, vom anderen Ende her die durch Zerschlagen der Kölbchen erhaltenen Stücke der Verbindung sammt den fest anhängenden Glasscherben brachten. Man mufs nur dafür Sorge tragen, dafs die Füllung der Röhre nicht zu dicht ist, weil gewöhnlich durch den vor sich gehenden Procefs das Natriumamid an Volum bedeutend zunimmt.

Einwirkung des Kohlenoxydgases auf Natriumamid.

Die Einwirkung beider auf einander geschieht schon bei mäfsiger Wärme. Das Natriumamid schmilzt dabei und indem es zu kochen anfängt entwickelt sich viel Ammoniakgas. Die Reaction ist beendet, wenn die geschmolzene Masse wieder fest geworden ist. Das Product der Einwirkung ist *Cyannatrium* und *Natron*, letzteres sowohl, als das während der Einwirkung entweichende *Ammoniak* herrührend von einer durch Wassererzeugung bedingten secundären Einwirkung auf das Natriumamid. Die in Wasser gelöste Masse reagirte stark alkalisch und gab mit überschüssiger Säure versetzt einen starken Geruch nach Blausäure. Die Anwesenheit der letzteren konnte ferner leicht beim Zusatz einer Eisenoxyduloxydlösung zu der schwach sauren Flüssigkeit durch die Bildung von Berlinerblau erkannt werden. Der Procefs verläuft demnach nach folgendem Schema :

$$NaNH^2 + C^2O^2 = C^2NNa + 2\ HO.$$

Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Natriumamid.

Die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffdampfes geht ebenfalls schon bei geringem Erhitzen des Natriumamids vor sich. Das letztere schmilzt und nimmt allmälig eine immer dunkeler werdende Farbe an. Die Reaction ist oft so heftig, dafs die Masse zeitweilig glühend wird, so dafs, um das Springen der Röhre zu vermeiden, eine langsame Einwirkung rathsam ist. Während der Einwirkung ist ebenfalls ein Freiwerden von Ammoniak bemerkbar. Das Product derselben ist *Rhodannatrium*. Denn löst man die Masse in Wasser, was mit tiefgelbbrauner Farbe geschieht, macht dieselbe mit Essigsäure schwach sauer, wobei eine grofse Menge Schwefelwasserstoff entweicht, filtrirt, kocht die Lösung, um den Ueberschufs an Schwefelwasserstoffgas zu verjagen, filtrirt von etwas ausgeschiedenem Schwefel ab und versetzt die Lösung mit neutralem essigsaurem Kupferoxyd, so erhält man sogleich einen gelben Niederschlag. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit scheidet nach längerem Stehen ein immer heller werdendes, zuletzt weifses Salz aus, während die Flüssigkeit eine grüne Farbe annimmt. Durch Einengen derselben kann noch eine gröfsere Menge dieses Niederschlags erhalten werden. Dieses Verhalten schon beweist unzweifelhaft die Anwesenheit von Schwefelcyanverbindungen. Der anfänglich gebildete gelbe Niederschlag enthält das von Hull*) beschriebene Kupferrhodanür-rhodanid, während der völlig weifse reines Kupferrhodanür ist.

Von einem solchen gelben Niederschlag lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0,2905 Grm. bei 120° getrocknet 0,0303 Grm. Wasser und 0,1055 Grm. Kohlensäure, entsprechend 1,16 pC. Wasserstoff und 9,9 pC. Kohlenstoff.

---

*) Diese Annalen LXXVI, 93.

Ferner lieferten 0,1203 Grm. bei 120° getrocknet 0,077 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 51,12 pC. Kupfer.

Dieses Salz bestand demnach zum gröfsten Theil aus Kupferrhodanür, vermengt mit wenig Rhodanür-rhodanid.

Kupferrhodanür		gefunden	Kupferrhodanür-rhodanid	
Cu^2	52,2	51,12	Cu^3	45,05
C^2	9,9	9,9	C^4	11,37
N	11,5	—	N^2	13,26
S^2	26,4	—	S^4	30,32
	100,0			100,00.

Von einem späteren weifsen Niederschlag gaben 0,4264 Grm. bei 120° getrocknet 0,8627 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 27,79 pC. Schwefel.

Diefs wird bestätigt ferner durch das Verhalten des weifsen Kupfersalzes zu Natronlauge, wobei gelbes Kupferoxydulhydrat entsteht, während die überstehende Flüssigkeit durch Salzsäure sauer gemacht mit Eisenchlorid die bekannte blutrothe Färbung der Rhodanverbindungen zeigte.

Die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Natriumamid geht daher nach folgendem Schema vor sich :

$$NaNH^2 + C^2S^4 = C^2NNaS^2 + 2\ HS.$$

Einwirkung der Kohlensäure auf Natriumamid.

Trockenes Kohlensäuregas über Natriumamid geleitet zeigt ebenfalls schon bei geringer Erhitzung Einwirkung. Das Natriumamid schmilzt, fängt an zu kochen und entwickelt viel Ammoniakgas. Die Einwirkung kann so heftig werden, dafs die Masse rothglühend wird. Nur wenn der Kohlensäurestrom sehr stark ist, tritt eine geringe Bildung eines weifsen Sublimats (carbaminsaures Ammoniak) auf, sonst aber wird die Kohlensäure vollständig absorbirt. Die Einwirkung ist beendet, wenn die Masse fest geworden ist; letztere besitzt gewöhnlich eine fleischrothe Farbe.

Vorausgesetzt, die Einwirkung der Kohlensäure auf das Natriumamid verliefe analog der des Schwefelkohlenstoffs auf dasselbe, war die Bildung von Cyansäure anzunehmen. Versuche indessen, durch Zusatz von schwefelsaurem Ammoniak zu der Lösung des erhaltenen Products Harnstoff zu erhalten, gaben stets ein negatives Resultat, so dafs die Abwesenheit der Cyansäure dadurch vollständig bewiesen war. Es lag indessen der Gedanke nahe, dafs vielleicht die Bildung einer der gewöhnlichen Cyansäure isomeren Verbindung, möglicherweise die der zweibasischen Cyansäure, stattgefunden haben könnte, zumal bei der Prüfung auf Harnstoff der alkoholische Auszug einen krystallinischen Rückstand hinterliefs, und wir müssen bekennen, dafs dieser Analogieschlufs uns lange Zeit das Verständnifs und Erkennen des Vorganges erschwerte.

Das Product der Einwirkung lösten wir in Wasser und neutralisirten genau mit Salpetersäure, wobei sich viel Kohlensäure entwickelt und zuletzt sich eine ziemliche Menge Kieselsäure, aus den angewandten Glasgefäfsen herstammend, abscheidet. Die filtrirte Flüssigkeit giebt mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt auf Zusatz von Ammoniak einen *gelben* Niederschlag, der in einem Ueberschufs des letzteren wenig löslich ist. Dieser Niederschlag ist ein Silbersalz, welches schon seiner hochgelben Farbe halber, als auch seiner Schwerlöslichkeit in Ammoniak wegen kein kieselsaures Silberoxyd sein konnte.

Dasselbe mit concentrirter Schwefelsäure übergossen giebt einen stechenden Geruch nach Cyanproducten; durch concentrirte Salzsäure wird es augenblicklich unter Geräusch in Chlorsilber zersetzt. Für sich erhitzt verpufft es noch unter der Glühhitze heftig und hinterläfst bei genügendem Luftzutritt vielleicht nur metallisches Silber, in einer Glasröhre dagegen, wobei eine Cyanflamme sichtbar wird, neben

metallischem Silber noch einen in Salpetersäure unlöslichen graubräunlichen Rückstand, wahrscheinlich Cyansilber. Die ursprünglich gelbe Farbe des Silbersalzes geht beim allmäligen Erhitzen in eine grünliche über. Mit Kalihydrat geschmolzen liefert es viel Ammoniakgas, welches durch Geruch, Salzsäure und Platinchlorid nachgewiesen wurde. Mit verdünnter Kali- oder Natronlauge gekocht wird es selbst nach längerer Zeit nicht verändert; mit sehr concentrirter Lauge indessen behandelt, allmälig dunkel.

Zur Silberbestimmung wurde das Salz durch Kochen mit Königswasser zersetzt.

0,672 Grm. bei 120^0 getrocknet gaben 0,7261 Grm. Chlorsilber, entsprechend 81,34 pC. Silber.

0,346 Grm. einer zweiten Bereitung, bei 120^0 getrocknet, gaben 0,3756 Grm. Chlorsilber, entsprechend 81,68 pC. Silber.

Mit feinem Kupferoxyd verbrannt, unter Vorlegen einer Kupferspirale, gaben:

0,7455 Grm. bei 120^0 getrocknet 0,011 Grm. Wasser und 0,1295 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,14 pC. Wasserstoff und 4,66 pC. Kohlenstoff.

1,4330 Grm. bei 120^0 getrocknet 0,0180 Grm. Wasser und 0,2448 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,16 pC. Wasserstoff und 4,72 pC. Kohlenstoff.

0,5490 Grm. bei 120^0 getrocknet lieferten mit Natronkalk stark geglüht 0,887 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 10,14 pC. Stickstoff.

In 1,0635 Grm. bei 120^0 getrockneter Substanz wurde der Stickstoff gasometrisch *) bestimmt. Anfängliches Niveau 16 CC. bei 19^0, nach der Verbrennung 114,2 CC. bei 18^0,5. Um die letzte Spur Kohlensäure zu entfernen, wurde eine

*) Liebig, Anleitung zur organ. Analyse, S. 76.

Kalikugel einen Tag lang im Gase stehen gelassen; das Volum betrug jetzt 111,4 CC. bei 16°, entsprechend 10,72 pC. Stickstoff.

Hiernach berechnet sich die Zusammensetzung dieses gelben Silbersalzes :

			Formel berechnet :	
C	4,66	4,72	C	4,69
(H	0,14)	(0,16)	N	10,94
N	10,14	10,72	Ag	84,37
Ag	81,34	81,68		100,00
Verlust (O ?)	3,72	2,72		
	100,00	100,00.		

Bei der letzten Stickstoffbestimmung betrug die Zunahme des Kalirohrs 0,1847 Grm. Hieraus und aus der noch durch die Kalikugel aus dem Gase absorbirten Kohlensäure berechnen sich 4,82 pC. Kohlenstoff. Vermindernd darauf wirken noch die geringen regelmäfsig gefundenen Wasserstoffprocente, welche der Hygroscopie zugeschrieben werden müssen, so dafs, wenn diefs mit in Erwägung gezogen wird, auch diese Bestimmung des Kohlenstoffs völlig mit den früheren übereinstimmt.

Aus dem vorher Mitgetheilten schien uns zu folgen, dafs diese gelbe Silberverbindung als das Silbersalz einer neuen Säure angesehen werden müsse; wir versuchten defshalb diese letztere selbst darzustellen. Zu dem Ende bereiteten wir das Kupfersalz auf folgende Weise : Das durch Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumamid erhaltene Product wurde in Wasser gelöst mit Essigsäure schwach sauer gemacht, von der abgeschiedenen Kieselsäure abfiltrirt und das Filtrat mit einer Lösung von neutralem essigsaurem Kupferoxyd versetzt. Die Flüssigkeit giebt bei ihrer allmäligen Neutralisation mit Kalilauge einen dunkelbraunen voluminösen Niederschlag, welcher abfiltrirt und ausgewaschen der Zer-

setzung mit Schwefelwasserstoff unterworfen wurde. Natürlich ist die so erhaltene braune Verbindung nicht vollkommen rein, sondern sie enthält auch kieselsaures Kupferoxyd. Die Bildung von letzterem kann nicht etwa dadurch vermieden werden, dafs man vor dem Zusatz von essigsaurem Kupfer im Wasserbade zur Trockne verdunstet, weil durch eine solche Operation sämmtliche ursprüngliche Säure umgesetzt würde, so dafs beim nachherigen Lösen der eingetrockneten Masse und Versetzen mit essigsaurem Kupferoxyd *kein* braungefärbtes Kupfersalz mehr erhalten werden kann. Man bemerkt während des Eintrocknens im Wasserbade, wenn auch eine schwach saure Lösung angewandt wurde, bald eine starke Ammoniakentwickelung.

Die Zersetzung des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff geschieht ziemlich leicht; ist dieselbe beendigt, was man an dem bleibenden Geruch nach Schwefelwasserstoff erkennt, so erhitzt man etwas zur Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs, filtrirt vom Schwefelkupfer ab und dunstet das Filtrat im Wasserbade zur Trockne ein. Dadurch wird die in Lösung gewesene Kieselsäure unlöslich und man kann mit Wasser den anderen Körper ausziehen. Die Lösung ist gewöhnlich etwas gefärbt; durch mehrmaliges Auflösen und Eindampfen zur Trockne indessen, wobei man allerdings einen Verlust hat, indem bei jedesmaligem Eintrocknen eine in kaltem Wasser unlösliche braune amorphe Masse zurückbleibt, kann man den schon in kaltem Wasser ziemlich löslichen Körper völlig weifs und krystallisirt erhalten.

Er stellt concentrisch gruppirte feine seideglänzende Prismen dar, ist in Wasser und Alkohol vorzüglich in der Wärme leicht löslich. Getrocknet und für sich erhitzt schmilzt er gegen 190° und erstarrt etwa bei 180° wieder krystallinisch. Ueber seinen Schmelzpunkt erwärmt liefert er unter Auf-

kochen wenig eines weifsen krystallinischen Sublimats und Ammoniakgeruch, während eine braune unschmelzbare Masse zurückbleibt, die erst bei Rothglühhitze allmälig völlig verschwindet.

Mit Kupferoxyd verbrannt lieferten :

I. 0,1828 Grm. dieses Körpers, bei 120° getrocknet, 0,0845 Grm. Wasser und 0,1943 Grm. Kohlensäure.

II. 0,1562 Grm. von einer zweiten Darstellung, bei 120° getrocknet, 0,0747 Grm. Wasser und 0,1640 Grm. Kohlensäure.

III. 0,1675 Grm., bei 120° getrocknet, lieferten nach dem Glühen mit Natronkalk unter Zusatz von etwas Zucker 0,7546 Grm. Platin.

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung des Körpers :

	gefunden				berechnet
	I.	II.	III.		
C	29,00	28,64	—	C	28,57
H	5,14	5,31	—	H	4,76
N	—	—	63,9	N	66,67
					100,00.

Wenn man bedenkt, wie schwierig die Cyanverbindungen durch Natronkalk zersetzt werden, wovon wir bei dieser Arbeit uns von Neuem haben überzeugen können, so ist es wohl, zumal bei einem so hohen Stickstoffgehalt der Verbindung, leicht erklärlich, warum derselbe zu niedrig gefunden wurde. Leider waren wir durch Mangel an Material verhindert, eine zweite, gasometrische Stickstoffbestimmung vorzunehmen. Indessen glauben wir bei den gut übereinstimmenden Zahlen, welche die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ergeben hat, zu der Annahme berechtigt zu sein, dem besagten Körper komme die empirische Formel CNH zu.

Als wir mit dieser Verbindung weitere Versuche anstellten, um rückwärts mit Hülfe derselben das *gelbe* Silber- und *braune* Kupfersalz wieder darzustellen, erhielten wir indessen negative Resultate, so dafs wir glauben müssen, der durch Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumamid entstandene Körper habe sich umgesetzt und der durch Schwefelwasserstoff aus dem Kupfersalz frei dargestellte sei ein Umsetzungsproduct des Ersteren.

Da das *Cyanamid* die nämliche empirische Formel besitzt, welche auch unserem Körper zukommt, aber sich in seinen Eigenschaften als total von ihm verschieden beweist, so kamen wir auf den Gedanken, ob bei der bekannten Neigung der Cyanverbindungen, isomere Körper zu bilden, nicht möglicherweise dieser frei dargestellte Körper ein Umwandlungsproduct des Cyanamids sei, so dafs bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumamid *Cyanamid* gebildet worden wäre.

Das Verhalten des Cyanamids zu ammoniakalischer salpetersaurer Silberlösung, sowie zu neutraler essigsaurer Kupferlösung war bis jetzt nicht studirt. Wir stellten defshalb uns reines Cyanamid dar und fanden, dafs dasselbe zu den angeführten Körpern sich genau so verhält, wie die Lösung der durch Einwirkung von Kohlensäuregas auf Natriumamid erhaltenen Masse, nachdem sie mit Salpetersäure resp. Essigsäure schwach sauer gemacht worden war : dafs es ein *hochgelbes Silbersalz* und ein *braunes Kupfersalz* gab. Wir machten zugleich die Bemerkung, dafs das von früheren Darstellungen des Hrn. Prof. Limpricht herrührende Präparat nicht mehr Cyanamid war, indem es von selbst durch blofses Aufbewahren undurchsichtig geworden und den erhöhten Schmelzpunkt von etwa 190° zeigte, also genau den nämlichen, welchen wir für den Körper, den wir durch Isolation aus dem Kupfersalz erhalten hatten, gefunden haben.

Dieses umgewandelte Cyanamid zeigt aufserdem ganz das nämliche Verhalten jenes Körpers; es löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, leicht in heifsem und kochendem Alkohol, giebt über seinen Schmelzpunkt erhitzt unter Aufkochen ein weifses Sublimat und Ammoniakgeruch, während der Rückstand erst bei Rothgluth völlig verschwindet. Mit ammoniakalischer salpetersaurer Silberlösung und neutraler essigsaurer Kupferlösung kann kein gelbes resp. braunes Salz erhalten werden. Demnach halten wir die Identität dieser beiden Körper für bewiesen und geben der Verbindung den Namen *Param* (zusammengezogen aus Paracyanamid) *).

Was nun die *gelbe Silberverbindung* angeht, welche wir mit reinem *Cyanamid* darstellten, so ergab dieselbe einen Silbergehalt von 80,6 pC. (0,3465 Grm. bei 120° getrocknet lieferten 0,371 Grm. Chlorsilber). Sie zeigte ganz das nämliche Verhalten, welches wir oben für das gelbe Silbersalz, das vom Natriumamid sich herleitete, gefunden haben, so dafs die Identität der auf diese verschiedenen Weisen erhaltenen Silberverbindungen aufser allem Zweifel steht.

Die wahre Formel der Silberverbindung betreffend, scheint uns die folgende als gerechtfertigt :

		(von Natriumamid) gefunden		(von Cyanamid) gefunden
C^2	4,69	4,66	4,72	—
N^2	10,94	10,14	10,72	—
Ag^2	84,37	81,34	81,68	80,6
	100,00.			

*) Der braune Körper, welcher bei dem Umkrystallisiren der Verbindung sich jedesmal abscheidet, verhält sich wie *Melamin*. Er ist in kaltem Wasser wenig löslich, mehr in heifsem, löst sich in Kalilauge, woraus er durch Essigsäure wieder gefällt wird und giebt mit salpetersaurer Silberlösung einen weifsen Niederschlag.

Auffallend ist, dafs wir stets zu wenig Silber danach gefunden haben. Wir sind augenblicklich nicht im Stande, uns von diesem Verlust Rechenschaft geben zu können, glauben aber dessen ungeachtet an die Richtigkeit der aufgestellten Formel.

Demnach verhält sich das *Cyanamid* wie eine Wasserstoffsäure, wefshalb man für dasselbe vielleicht den passenderen Namen *Amidanwasserstoffsäure* = C^2N^2, H^2 wählen könnte. Ferner ist hierdurch bewiesen, dafs bei der Einwirkung von Kohlensäuregas auf Natriumamid *Cyanamid* entsteht, sich die Kohlensäure also *nicht analog* dem Schwefelkohlenstoff verhält; dafs hier das electronegative Element, der Schwefel, mit dem Cyan sich zu Rhodan verbindet, während dort der electropositive Wasserstoff zur Cyangruppe geht, und das electronegative Element, der Sauerstoff, mit Natrium sich zu Natron vereinigt :

$$\underbrace{\begin{matrix}C^2O^2\\NaNH^2\end{matrix}}_{C^2NNa+2\,HO} \qquad \underbrace{\begin{matrix}C^2S^4\\NaNH^2\end{matrix}}_{C^2NNaS^2+2\,HS} \qquad \underbrace{\begin{matrix}C^2O^4\\2\,(NaNH^2)\end{matrix}}_{C^2N^2H^2+2\,NaO+2\,HO.}$$

Wir haben noch die Einwirkung folgender Körper auf das Natriumamid studirt :

1) *Salzsäure.* Trockenes Salzsäuregas über Natriumamid in einem langsamen Strome geleitet, entwickelt unter Bildung von Chlornatrium viel *Ammoniakgas.*

2) *Chloräthyl.* Dasselbe wirkt ebenfalls bei gelinder Wärme ein, es entweicht unter Bildung von Chlornatrium viel Ammoniakgas neben Leuchtgas. Die Bildung von Aethylamin haben wir nicht nachweisen können.

3) *Chlorkohlenoxyd.* Bei diesem Versuche hofften wir Harnstoff zu erhalten. Das Chlorkohlenoxyd, welches wir nach Hoffmann's Methode darstellten, indem wir Kohlen-

oxydgas durch siedendes Antimonchlorid leiteten, wirkt heftig ein. Das auf diese Weise dargestellte Gas enthält indessen viel Kohlenoxyd noch beigemengt, wefshalb wir in dem erhaltenen Product viel Cyannatrium fanden. Aufserdem bestand dasselbe nur aus Chlornatrium und kohlensaurem Natron, ohne jede Spur von Harnstoff.

4) *Chlorelayl.* Es war möglich, dafs hierbei Glycollamin entstehen konnte. Uebergiefst man Natriumamid mit Chlorelayl, so tritt selbst beim Sieden keine merkliche Veränderung ein; als wir aber beide im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzten, fand nach einiger Zeit heftige Explosion statt.

5) *Chloroform.* Auch diese Verbindung wirkt selbst bei Siedehitze nicht merklich auf das Natriumamid ein, es tritt aber sogleich heftige Explosion ein, wenn man ein Stückchen Natriumamid mit Chloroform befeuchtet und einen Schlag darauf führt. Hat man das befeuchtete Stückchen in Papier eingewickelt, so entzündet sich letzteres bei der Explosion. Es entsteht dabei Chlornatrium. Eben so wirken, nur weniger heftig, *Einfach-Chlorkohlenstoff* (C^4Cl^4) und *Elaylchlorür.*

6) *Chlor- und Jodammonium.* Mit trockenem Chlorammonium oder Jodammonium erhitzt liefert das Natriumamid unter Bildung von Chlornatrium resp. Jodnatrium viel gewöhnliches Ammoniakgas. Ein polymeres Ammoniak, welches auf diese Weise hätte entstehen können, konnte nicht bemerkt werden.

Göttingen, den 10. August 1858.

Ueber die Isolirung des Quecksilbermethyls C_2H_3Hg;
von *G. B. Buckton* *).

Nach Frankland lassen sich Quecksilbermethyl, Zinkäthyl und ähnliche Körper als nach dem Typus von Metalloxyden gebildet betrachten, in der Art, dafs der Sauerstoff der letzteren in jenen Körpern durch Methyl, Aethyl o. a. ersetzt wäre. Das hypothetische Radical Quecksilbermethyl $C_2H_3\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right.$ würde hiernach dem Quecksilberoxydul $O\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right.$ entsprechen.

Dünhaupt und Strecker haben die Salze des Quecksilbermethyls $C_2H_3Hg_2$ und des Quecksilberäthyls $C_4H_5Hg_2$ untersucht und beschrieben, aber bis jetzt scheint noch kein Chemiker die darin enthaltenen Radicale isolirt oder Verbindungen eines Radicals, das dem Quecksilberoxyd entspräche, dargestellt zu haben.

Jod-Quecksilbermethyl $C_2H_3Hg_2J$ wurde in der bereits früher angewendeten Weise durch die Einwirkung des Sonnenlichts auf Jodmethyl und metallisches Quecksilber dargestellt und nach der Beseitigung jeder Spur von Jodmethyl in einem Mörser mit fein gepulvertem Cyankalium innig gemengt. Das Gemenge wurde in kleinen Portionen in Kolben gebracht und über der Gasflamme destillirt. Es bildeten sich dabei gasförmige und feste Producte nebst einer übergehenden schweren Flüssigkeit. Letztere zeigte nach dem Waschen mit Wasser und Rectification über Chlorcalcium folgende Eigenschaften. Sie ist farblos, bricht das Licht stark, ist fast unlöslich in Wasser. Im reinen Zustande zeigt sie einen schwachen, etwas süfslichen Geruch. Sie ist

*) Chem. Gaz. 1858, 117.

leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme unter Verbreitung von Quecksilberdämpfen. Sie ist leicht löslich in Alkohol und in Aether, und wird aus ersterer Lösung durch Wasser gefällt. Sie siedet zwischen 93 und 96° C.; ihr spec. Gewicht ist 3,069. Die Analyse ergab Zahlen, die mit der Formel C_2H_3Hg übereinstimmten.

Die Bildung dieses Körpers geht, abgesehen von secundären Zersetzungen, vor sich entsprechend der Gleichung :

$$C_2H_3Hg_2J + KCy = C_2H_3Hg + KJ + Cy + Hg;$$

das Cyan tritt jedoch nicht als Gas aus, sondern hinterbleibt in der Form von Paracyan.

Das Quecksilbermethyl C_2H_3Hg könnte man Quecksilbermethylid *(mercuric methyle)* nennen, das von Frankland entdeckte Quecksilbermethyl $C_2H_3Hg_2$ Quecksilbermethylür *(mercurous methyle)*.

Die Dampfdichte des Quecksilbermethyls C_2H_3Hg wurde nach Dumas' Verfahren = 14,86 gefunden. Für diese Formel und eine Condensation auf 1 Vol. berechnet sich die Dampfdichte = 15,9. Es ist indessen wahrscheinlicher, dafs die Verbindung auf 2 Vol. condensirt und ihre Formel $(C_2H_3)_2Hg_2$ zu schreiben ist.

Dieselbe Verbindung C_2H_3Hg läfst sich auch, doch weniger leicht, durch Destillation von $C_2H_3Hg_2J$ mit Kali- oder Kalkhydrat an der Stelle von Cyankalium erhalten; hierbei entwickelt sich viel Gas.

$$2(C_2H_3Hg_2J) + 2(KO, HO) = C_2H_3Hg + C_2H_4 + 3HgO + HO + 2KJ.$$

Quecksilbermethyl C_2H_3Hg zeigt kein Bestreben, mit electronegativen Elementen, wie Chlor, Sauerstoff u. a. sich zu vereinigen; bei allen Versuchen, solche Verbindungen darzustellen, fand völlige Zersetzung jenes Körpers statt. Mit Jod oder Brom zischt das Quecksilbermethyl C_2H_3Hg wie wenn ein heifses Metall in Wasser getaucht wird; Methylgas wird

dabei frei, und die Jod- oder Bromverbindung des Quecksilbermethyls $C_2H_3Hg_2$ bildet sich :

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3Hg \\ C_2H_3Hg \end{matrix}\right\} + J = C_2H_3Hg_2J + C_2H_3.$$

Andererseits entsteht bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure Methylwasserstoff oder Sumpfgas, unter Abscheidung von Krystallen des schwefelsauren Salzes oder der Chlorverbindung von Quecksilbermethyl $C_2H_3Hg_2$:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3Hg \\ C_2H_3Hg \end{matrix}\right\} + HCl = C_2H_3Hg_2Cl + C_2H_4.$$

Die Salze von $C_2H_3Hg_2$ und das Radical C_2H_3Hg werden bei Einwirkung einer verdünnten Säure und blanken Zinks zu metallischem Quecksilber und Gasen zersetzt.

Quecksilbermethyl C_2H_3Hg bildet mit Zinnchlorid eine krystallinische Verbindung, die auf Zusatz von Wasser zu $C_2H_3Hg_2Cl$ und einem löslichen Zinnsalz zersetzt wird. Auch bei der Einwirkung von PCl_3 bildet sich $C_2H_3Hg_2Cl$. — Quecksilbermethyl C_2H_3Hg löst leicht Caoutchouc, Harze und Phosphor, aber Schwefel nur wenig; bei dem Erhitzen mit HgJ giebt es $C_2H_3Hg_2J$.

Die dem Quecksilbermethyl C_2H_3Hg entsprechende Aethylverbindung existirt gleichfalls. Doch liefs sich wegen ihrer Neigung, bei der hohen Temperatur, welche zu ihrer Darstellung nöthig ist, sich zu zersetzen, nicht mehr davon erhalten, als zu einer qualitativen Untersuchung hinreichte. Der Siedepunkt von C_4H_5Hg liegt über dem des Wassers; es verbrennt mit einer weniger leuchtenden Flamme als C_2H_3Hg.

Ueber die Einwirkung des Broms auf Essigsäure;

von *W. H. Perkin* und *B. F. Duppa* *).

Seit der Veröffentlichung unserer vorläufigen Mittheilung **) über diesen Gegenstand haben wir das Verhalten der Bromessigsäure gegen verschiedene Körper untersucht, und auch die Darstellung der Dibromessigsäure ist uns gelungen. Wir wollen hier zuerst beschreiben, wie diese Substanzen erhalten werden.

Bromessigsäure. — Am besten wendet man zur Darstellung derselben eine Mischung gleicher Aequivalente Brom und krystallisirbarer Essigsäure an; der vorhandene Ueberschufs an letzterer dient dazu, den sich bildenden Bromwasserstoff zu absorbiren, so dafs der Druck im Inneren der Röhre geringer ist. Diese Mischung schmilzt man in eine starke Glasröhre ein, und erhitzt dieselbe in einem Oelbad auf 150°. Sobald diese Temperatur erreicht ist, kann man das Bad allmälig erkalten lassen; die Erkaltungszeit mag zwei Stunden oder mehr betragen. Die Mischung ist dann meistens fast farblos, oder hell amberbraun. Die Entfärbung tritt sehr plötzlich bei etwa 146° ein, und in diesem Augenblick tritt leicht ein Platzen der Röhre ein. Ist die Röhre vollständig erkaltet, so wird sie geöffnet, wo Ströme von Bromwasserstoffgas entweichen; der Inhalt der Röhre wird dann in eine Retorte gegeben, an welche eine Vorlage und ein passender Apparat zur Verdichtung der noch frei werdenden Bromwasserstoffsäure angefügt wird. Die Retorte wird

---

*) Chem. Soc. Qu. J. XI, 22.

**) Diese Annalen CV, 51.

bis 200° erhitzt *); läfst man sie dann erkalten, so erstarrt ihr Inhalt schön krystallinisch. Dieser Rückstand ist ein Gemenge von Bromwasserstoffsäure, Bromessigsäure und Dibromessigsäure. Diefs Gemenge wird nun auf 130° erhitzt und Kohlensäure hindurchgeleitet, bis in dem Verdampfenden nicht mehr Bromwasserstoff mittelst salpetersauren Silbers nachzuweisen ist. Dem rückständigen Säuregemenge setzt man, zugleich mit etwa dem 10fachen Volum Wasser, kohlensaures Blei im Ueberschusse zu, erhitzt das Ganze auf 100° und läfst es während einiger Stunden stehen; die Flüssigkeit wird dann von dem ausgeschiedenen krystallinischen Niederschlag abfiltrirt; die Krystalle werden mit etwas kaltem Wasser gewaschen und in Wasser vertheilt, in welches dann Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung geleitet wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit giebt nach dem Concentriren reine krystallinische Säure. Der letzte Theil dieses Darstellungsverfahrens hat zum Zweck, die Bromessigsäure von der Dibromessigsäure zu befreien; das Bleisalz der letzteren ist bei weitem löslicher, als das der ersteren.

Die so dargestellte Säure krystallisirt in Rhomboëdern; sie ist ungemein zerfliefslich und sehr leichtlöslich in Wasser und in Alkohol. Sie schmilzt unter 100° und siedet bei 208° C. Bei der Destillation mit essigsaurem Kali treibt sie Essigsäure aus; bei dem Erhitzen mit metallischem Zink giebt sie essigsaures Zink und Bromzink.

In einer verschlossenen Röhre einer hohen Temperatur ausgesetzt erleidet sie eine sonderbare Zersetzung; es bilden sich Kohlenoxyd, Dibromessigsäure und anscheinend auch

*) Da etwas Bromessigsäure schon unter 200° mit übergeführt wird, thut man wohl, das Uebergegangene nochmaliger Destillation zu unterwerfen. So wird eine weitere Menge fester Säure erhalten; die Flüssigkeit läfst sich bei neuem Zusatz von Brom für eine wiederholte Operation verwenden.

etwas Methylwasserstoff. Es ist möglich, dafs folgender Vorgang stattfindet :

$$3\,C_4{}^{H_3}_{Br}O_4 = C_4{}^{H_2}_{Br_2}O_4 + 3\,C_2O_2 + C_2H_4 + HBr + H_2O_2.$$

Sie wirkt auf die Epidermis energisch ein, unter Bildung einer Blase, wie wenn Verbrennung erfolgt wäre; ist die Säure verdünnt, so tritt diese Wirkung nach 8 bis 10 Stunden ein.

Die Bromessigsäure bildet mit den meisten Basen krystallisirbare Salze, von welchen sich mehrere rasch zersetzen. Wenige Salze nur wurden quantitativ untersucht.

Das *Ammoniaksalz* ist kaum krystallisirbar, sehr leicht löslich in Wasser; bei dem Erhitzen zersetzt es sich unter Bildung von Bromammonium. Das *Kalisalz* wird erhalten durch Neutralisiren einer Lösung von kohlensaurem Kali oder Kalihydrat mit Bromessigsäure und Abdampfen im Wasserbad; es ist ein krystallinisches, in Wasser und in Alkohol sehr lösliches Salz. Auch das *Natronsalz* ist in Wasser sehr löslich, in Alkohol ganz oder fast unlöslich. Das *Barytsalz* krystallisirt schwierig in kleinen Sternen und enthält dann Krystallwasser; es ist ziemlich löslich in Alkohol. Das *Kalksalz* ist ein nur sehr schwierig krystallisirbares, in Wasser leicht lösliches Salz. Das *Kupfersalz* ist grün, krystallinisch, in Wasser leicht löslich; seine Lösung scheint bei dem Kochen zersetzt zu werden, sofern die Farbe blasser wird; bei mehrtägigem Stehen der Lösung scheiden sich nadelförmige Krystalle und kleine melachitgrüne Büschel aus, welche viel Krystallwasser zu enthalten scheinen.

Das *Bleisalz* wird erhalten durch Neutralisiren der Bromessigsäure mit Bleioxyd und Umkrystallisiren des Products aus Wasser, oder auch durch Zusatz einer Lösung von Bromessigsäure zu einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd, Auswaschen des Niederschlags mit kaltem Wasser und Um-

krystallisiren desselben aus Wasser. Die Zusammensetzung des bei 100° getrocknetenen Salzes ist $C_4H_2BrPbO_4$:

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	10,25	9,93
Wasserstoff	0,92	0,82
Brom	33,10	33,12
Blei	42,77	42,88
Sauerstoff	—	13,25
		100,00.

Das Bleisalz krystallisirt in Nadeln; es ist schwer löslich in kaltem, mäfsig löslich in heifsem Wasser.

Das *Silbersalz* wird erhalten durch Behandeln von Bromessigsäure mit kohlensaurem Silber, oder durch Zusatz einer Lösung von Bromessigsäure zu einer Lösung von salpetersaurem Silber. Im letzteren Falle scheidet es sich als ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher mit kaltem Wasser gewaschen und im leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet wird. Es ergab 43,62 pC. Silber; nach der Formel $C_4H_2BrAgO_4$ berechnen sich 43,9 pC. Dieses Salz ist sehr wenig beständig; bei dem Kochen zersetzt es sich unter Bildung von Bromsilber und einer weiter unten zu besprechenden Säure. Wird das trockene Salz auf etwa 90° erwärmt, so zersetzt es sich explosionsartig. Licht wirkt auf das Salz im feuchten Zustande rasch ein.

Bromessigsaures Methyl läfst sich darstellen durch einstündiges Erhitzen einer Mischung von Methylalkohol und Bromessigsäure in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100°, Waschen des Products mit Wasser, Trocknen mittelst Chlorcalciums und Rectificiren. Es ist eine durchsichtige farblose leichtbewegliche Flüssigkeit, von aromatischem, Nase und Augen heftig angreifendem Geruch. Es ist schwerer als Wasser; es siedet bei etwa 144°, aber bei jeder Destillation wird es theilweise zersetzt. Ammoniak wirkt rasch auf es ein.

Bromessigsaures Aethyl wird in derselben Weise, wie die vorhergehende Verbindung, unter Anwendung von Weingeist an der Stelle des Methylalkohols, erhalten. Es ist eine klare farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser, Augen und Nase heftig angreifend. Es siedet bei 159°. Auch es wird bei jeder Destillation unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure theilweise zersetzt; Ammoniak wirkt auch auf es rasch ein. Die Analyse ergab, verglichen mit den von der Formel $C_8H_7BrO_4$ geforderten Zahlen :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	27,98	28,70
Wasserstoff	3,53	4,18
Brom	47,53	47,70
Sauerstoff	—	19,42
		100,00.

Bromessigsaures Amyl wurde dargestellt durch Erhitzen von Amylalkohol mit überschüssiger Bromessigsäure, Waschen des Products mit Wasser und Trocknen mittelst Chlorcalciums. Es ist eine ölige Flüssigkeit, welche im kalten Zustand angenehm riecht, erwärmt aber auf Nase und Augen wie die vorhergehenden Verbindungen einwirkt. Es siedet bei 207°, wird aber auch bei jeder Destillation theilweise zersetzt. Ammoniak wirkt auf es in der Kälte nur langsam ein. Die Zusammensetzung ist $C_{14}H_{13}BrO_4$:

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	40,08	39,97	40,19
Wasserstoff	6,41	6,15	6,22
Brom	—	—	38,22
Sauerstoff	—	—	15,37
			100,00.

Bemerkenswerth sind die Beziehungen, welche zwischen der Bromessigsäure und ihrem Methyl-, Aethyl- und Amyläther und den entsprechenden essigsauren Verbindungen

bezüglich der Siedepunkte stattfinden. Für die Aether der Bromessigsäure liefsen sich zwar constante Siedepunkte nicht beobachten; oben sind die höchsten Temperaturen, bei welchen die Destillation am raschesten vor sich ging, angegeben. Ersichtlich ist aber, dafs die Siedepunkte der bromessigsauren Verbindungen um 82 bis 88° höher liegen, als die der entsprechenden essigsauren :

	Siedep.		Siedep.	Diff.
Bromessigsäure	208°	Essigsäure	120°	88°
Bromessigs. Methyl	144	Essigs. Methyl	58	86
„ Aethyl	159	„ Aethyl	74	85
„ Amyl	207	„ Amyl	125	82

Fände bei dem Sieden der bromessigsauren Aether keine Zersetzung statt, so würden sich die Zahlen für die Differenz höchst wahrscheinlich viel näher übereinstimmend ergeben.

Dibromessigsäure. — Diese Säure bildet sich, wenn eine Mischung von Brom und Essigsäure unter gleichzeitiger Einwirkung von Licht erhitzt wird, in kleiner Menge auch bei dem Erhitzen von Bromessigsäure. Sie ist nur schwierig in gröfseren Mengen zu erhalten, und wir sind noch mit der Aufsuchung eines Verfahrens beschäftigt, welches gestatte, sie mit Sicherheit in beliebiger Menge darzustellen.

Die Dibromessigsäure ist eine bei etwa 240° siedende Flüssigkeit; bei jeder Destillation zersetzt sich indessen ein Theil derselben unter Entwickelung von Bromwasserstoff. Sie wird bei 15° nicht fest. Es ist möglich, dafs sie bei andauernder Einwirkung erhöhter Temperatur zu Tribromessigsäure umgewandelt wird. Sie hat ein sehr hohes spec. Gewicht.

Die Dibromessigsäure bildet mit den meisten Basen Salze, welche im Allgemeinen nicht krystallisirbar sind. Das *Barytsalz* ist zerfliefslich; es läfst sich zu einer gummiartigen

zähen Masse eintrocknen. Das *Bleisalz* läfst sich nicht in Krystallen erhalten; es trocknet zu einer das Licht stark brechenden durchsichtigen, Feuchtigkeit anziehenden und dann trübe werdenden Substanz ein; es ist sehr leichtlöslich in Wasser. Das *Silbersalz* scheidet sich bei Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer Lösung der Dibromessigsäure als krystallinischer Niederschlag aus, in welchem 33,0 u. 33,41 pC. Silber und 49,26 pC. Brom gefunden wurden (nach der Formel $C_4HBr_2AgO_4$ berechnen sich 33,13 pC. Silber und 49,07 pC. Brom); bei dem Kochen mit Wasser zersetzt es sich zu Bromsilber und einer löslichen Säure. *Dibromessigsaures Aethyl* wird erhalten durch Erhitzen von Weingeist mit Dibromessigsäure in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100°, Waschen des Products mit Wasser und Trocknen mittelst Chlorcalciums; es ist eine farblose Flüssigkeit von gröfserem spec. Gewicht als das des Wassers, welche auf Augen und Nase wie bromessigsaures Aethyl einwirkt.

Es ist möglich, dafs bei der Einwirkung von Natrium oder Zink auf ein dibromessigsaures Salz eine Säure sich bildet, welche zu Essigsäure in derselben Beziehung steht wie Acrylsäure zur Propionsäure :

$$C_4HBr_2MO_4 + 2\ Na = C_4HMO_4 + 2\ NaBr.$$

Wir haben endlich noch die Einwirkung des Ammoniaks auf Bromessigsäure untersucht und einige sehr bemerkenswerthe Resultate erhalten. Bei dem Erhitzen von Bromessigsäure mit Ammoniak bildet sich viel Bromammonium und eine schöne weifse süfsschmeckende Substanz, welche sicher Glycocoll ist. Eine Analyse ergab 32,1 pC. Kohlenstoff und 6,5 Wasserstoff; nach der Formel $C_4H_5NO_4$ berechnen sich 32,0 pC. Kohlenstoff und 6,6 Wasserstoff. Weitere Beweise für die Identität dieses Products mit Glycocoll denken wir bald zu geben.

Wir fanden weiter, dafs bei dem Kochen des bromessigsauren Silbers in Wasser eine starke syrupartige Säure entsteht, welche alle Eigenschaften der Glycolsäure $C_4H_4O_6$ hat.

Die Bildung des Glycocolls und der Glycolsäure aus Bromessigsäure läfst sich leicht nach folgenden Gleichungen einsehen :

$$C_4H_3BrO_4 + 2NH_3 = C_4H_5NO_4 + NH_4Br;$$
$$C_4H_2BrAgO_4 + H_2O_2 = C_4H_4O_6 + AgBr.$$

Wir hoffen später Genaueres über die Bildung des Glycocolls und der Glycolsäure und über die Einwirkung des Ammoniaks und des Silberoxyds auf Bromessigsäure, so wie auch über die Einwirkung von Zinkäthyl und Zinkmethyl auf die neuen bromhaltigen Säuren mittheilen zu können.

Ueber chemische Zersetzungen durch den electrischen Funken.

Den Untersuchungen über die Zersetzungen, die durch den electrischen Funken in Flüssigkeiten und in Gasen und Dämpfen bewirkt werden, haben Perrot und Quet neue hinzugefügt, welche folgende Resultate ergaben :

Nach Perrot*) zersetzt der electrische Funken den Wasserdampf**). Ein 3 Stunden dauernder Versuch, bei welchem $^1/_2$ Liter Wasser verdampft wurde, gab 17 CC eines im Eudiometer ohne Rückstand zu Wasser verbren-

*) Compt. rend. XLVI, 180.

**) Grove (diese Annalen LXIII, 8) hatte diefs bereits gefunden.

nenden Gasgemenges. Ozon scheint sich hierbei nicht zu bilden. — Alkoholdampf giebt bei fortgesetztem Durchschlagen electrischer Funken erhebliche Mengen Gas; es wurden so bis zu 1500 CC. Gas in 1 Stunde erhalten. Der Alkohol wird hierbei vollständig, ohne dafs sich Wasser bildet, zersetzt; als fester Rückstand bleibt nur eine Spur eines harzigen Products und etwas Kohle, die sich an den Wandungen des Apparats absetzt; das sich bildende Gas enthält kein Aethylen.

Bei der Fortsetzung dieser Versuche *) sammelte Perrot das bei der Einwirkung electrischer Funken auf Wasserdampf an den beiden Polen sich entwickelnde Gas getrennt auf. Das am negativen Pol entwickelte Gas war Knallgas mit einem Ueberschufs von Wasserstoffgas, das am positiven Pol entwickelte Knallgas mit einem Ueberschufs von Sauerstoffgas. Perrot schliefst, dafs der Inductionsfunken in dem Wasserdampf neben einer einfachen Spaltung des Wassers, wohl durch die hohe Temperatur, auch, wenn auch in geringerem Grade, eine electrolytische Zersetzung desselben bewirkt. Bei diesen Versuchen wurde ein Inductionsapparat angewendet; an jedem Pole entwickelten sich bis zu 12 CC. Gas in 1 Stunde. Als ein Condensator eingeschaltet wurde, waren die Funken stärker aber weniger zahlreich und die Zersetzung des Wassers war schwächer. Bei Anwendung einer (Reibungs-) Electrisirmaschine liefs sich constatiren, dafs die durch sie gegebenen Funken das Wasser zerlegen, aber nicht, ob dabei auch electrolytische Zersetzung stattfindet; mehr als 60000 Funken waren nöthig, um 1 CC. Knallgas hervorzubringen.

Perrot theilte weiter noch mit **), dafs bei Einwirkung

*) Compt. rend. XLVII, 351.

**) Compt. rend. XLVII, 350.

von Brom auf das durch Zersetzung des Alkohol- oder Aetherdampfs mittelst electrischer Funken gebildete Gas eine farblose, süfse, dem Chloroform ähnlich riechende ölige Flüssigkeit erhalten wird, die sich durch fractionirte Destillation zu einer bei 135 bis 140° übergehenden und zu einer gegen 240° übergehenden Portion zerlegen läfst. Erstere hat bei 0° das spec. Gewicht 2,347, wird bei — 15° nicht fest, fühlt sich ölig an, brennt mit rufsender Flamme, ist neutral und unzersetzt flüchtig; ihre Zusammensetzung (I war aus dem Zersetzungsproduct des Alkohols, II aus dem des Aethers dargestellt) entsprach der Formel $C_6H_5Br_3$:

	gefunden		
	I.	II.	berechnet
Kohlenstoff	12,74	12,73	12,81
Wasserstoff	2,20	2,03	1,78
Brom	85,60	85,63	85,41.

Sie ist also dem gebromten Brompropylen isomer *). — Die gegen 240° übergehende Flüssigkeit hat bei 0° das spec. Gewicht 2,966, wird gleichfalls bei — 15° nicht fest, brennt schwierig mit röthlicher rufsender Flamme. Ihre Zusammensetzung ergab sich nahezu constant, läfst sich indessen nicht durch eine einfachere Formel ausdrücken; es wurde gefunden (I aus Alkohol, II aus Aether dargestellt) :

	I.			II.
Kohlenstoff	7,79	7,92	7,79	8,27
Wasserstoff	0,92	0,92	1,23	1,16
Brom	91,32	—	90,65	89,98.

Es sind diefs die einzigen Bromverbindungen, welche sich aus dem durch Zersetzung des Alkohol- oder Aether-

*) Ueber isomere Verbindungen von der Formel $C_6H_5Br_3$ vgl. diese Annalen CII, 339 ff. und CIV, 245 ff.

dampfs durch electrische Funken entstehenden Gase bilden; dasselbe enthält somit keinen Kohlenwasserstoff C_nH_n.

Quet*) untersuchte die Einwirkung des electrischen Funkens auf Aethylengas und auf Alkohol. — Wird eine Glasröhre, in deren Axe zwei mit Kugeln versehene Messingdrähte sich gegenüber stehen, mit Aethylengas gefüllt und (in horizontaler Lage) mit einem Ruhmkorff'schen Inductionsapparat in Verbindung gebracht, so dafs Funken zwischen den Messingkugeln überspringen, so schwärzen sich diese an den einander zugekehrten Seiten durch Abscheidung von Kohle, und warzige Ausscheidungen von Kohle bilden sich dann und wachsen gegen einander, bis sie eine Verbindung zwischen den Kugeln herstellen. An den Wandungen der Röhre setzt sich hierbei keine Kohle ab.

Läfst man die Funken der Inductionsmaschine in flüssigem Alkohol überspringen, so wird dieser rasch sauer reagirend, scheidet schwarze Flocken ab und bildet eine harzige Substanz. Ein Zusatz von etwas Kali zu dem Alkohol befördert die Zersetzung desselben wesentlich, und mittelst 6 Bunsen'schen Elementen kann man dann mehr als 1 Liter Gas in der Stunde erhalten. Dieses Gas verhält sich dem bei Zersetzung des Alkohols durch Hitze auftretenden ähnlich; doch scheint es das Product einer noch weiter vorgeschrittenen Zersetzung zu sein. Läfst man es auf eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür einwirken, so wird Kohlenoxyd absorbirt und eine matt-kupferrothe Substanz scheidet sich ab, die nach dem Trocknen im leeren Raume über Schwefelsäure oder im Wasserbad braun ist, und dann etwas über 100° erhitzt oder mit dem Hammer geschlagen unter Lichtentwickelung detonirt; mit Salzsäure schwach

*) Compt. rend. XLVI, 903.

erwärmt entwickelt diese Substanz ein mit leuchtender Flamme und Kohlensäurebildung brennendes Gas. Wird das bei der Zersetzung des Alkohols durch electrische Funken entwickelte Gas in eine ammoniakalische Lösung von Chlorsilber geleitet, so entsteht ein weifser, am Licht sich gelb und dann ziegelroth färbender Niederschlag, welcher getrocknet grau ist und dann gleichfalls bei dem Erwärmen über 100° oder unter dem Hammer leicht detonirt. Der diesen Verbindungen die explosive Beschaffenheit ertheilende Bestandtheil ist darin nur in kleiner Menge enthalten; er wird durch concentrirte Schwefelsäure nicht hinweggenommen. Derselbe Körper ist auch in dem bei Zersetzung des Alkohols in einer sehr stark glühenden Porcellanröhre sich bildenden Gase enthalten; bei dem Einleiten desselben in ammoniakalische Lösungen von Kupferchlorür oder Chlorsilber entstehen gleichfalls die oben beschriebenen detonirenden Substanzen.

Ueber einige neue Zuckerarten;

nach *M. Berthelot.*

Zu der 1855 in Paris stattgehabten Ausstellung war aus der Türkei eine, wahrscheinlich aus Syrien stammende, als *Trehala* bezeichnete Substanz gesandt worden, welche im Orient ziemlich verbreitet als Nahrungsmittel verwendet wird. Nach Guibourt, welcher dieselbe untersuchte *), sind die rundlichen, etwa olivengrofsen hohlen Massen, welche nach innen eine compacte glatte weifse Schichte zeigen,

*) Compt. rend. XLVI, 1213.

aufsen körnig sind, das Product einer den Kornwürmern verwandten Coleoptere; die Larve dieses Insects, welches Guibourt als *Larinus nidificans* bezeichnet, frifst die Zweige einer Pflanze, welche nach Decaisne eine Echinops-Art, von der Familie der Cynareen, ist, an, um sich von dem darin enthaltenen Zucker, Gummi und Stärkmehl zu nähren, giebt aber den gröfsten Theil dieser Substanzen wieder von sich, um sich jene Hülle zu errichten. Guibourt fand in solcher Trehala 66,54 pC. Stärkmehl, 4,66 wenig lösliches Gummi, 28,80 Zucker und Bitterstoff, abgesehen von 4,6 pC. Asche, nämlich 3,0 in Wasser löslichen Salzen (kohlensaurem, schwefelsaurem Alkali und Chloralkalimetallen nach ungefähr gleichen Mengen, nebst einer geringeren Menge phosphorsauren Alkali's), 1,4 unlöslichen Salzen (hauptsächlich kohlensaurem Kalk nebst wenig phosphorsaurem Eisenoxyd) und 0,2 Sand.

Die in der Trehala enthaltene Zuckerart wurde von Berthelot*) genauer untersucht und als *Trehalose* bezeichnet. Dieselbe wird aus der Trehala mittelst siedenden Alkohols ausgezogen, die (manchmal erst nach dem Eindampfen der Lösung zu Syrupconsistenz bei längerem Stehen) ausgeschiedenen Krystalle durch Waschen mit kaltem Alkohol und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle gereinigt. Die Krystalle sind gerade-rhombisch, von denen des Rohrzuckers ganz verschieden. Die Trehalose ist bei 140° = $C_{12}H_{11}O_{11}$; bei gewöhnlicher Temperatur ge-

*) Compt. rend. XLVI, 1276. Die in dem Palmzucker von Java (von *Saguerus Rumphii*), in dem Sorghozucker (vgl. diese Annalen CIV, 335) und in dem Ahornzucker enthaltene Zuckerart fand Berthelot identisch mit dem Rohrzucker. Auch aus den Früchten des Johannisbrodbaums stellte er eine nach dem Rotationsvermögen und den Reactionen mit dem Rohrzucker identische krystallisirbare Zuckerart dar.

trocknet enthält sie noch Krystallwasser. Die Krystalle krachen unter den Zähnen und schmecken süfs, doch weniger als Rohrzucker. Die Trehalose ist leichtlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in siedendem Alkohol. Ihr Rotationsvermögen ist fast dreimal gröfser als das des Rohrzuckers; das Rotationsvermögen ihrer Lösung ändert sich nicht bei 24stündigem Stehen derselben. Die Trehalose schmilzt bei etwa 120° zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei dem Erkalten zu einer dem Gerstenzucker ähnlichen Masse erstarrt; bei 180° verändert sie sich noch nicht wesentlich; über 200° erhitzt verliert sie Wasser und wird sie unter Entwickelung von Gas und Ausstofsung eines Geruchs nach gebranntem Zucker zu einer unlöslichen schwarzen Masse. Bei Zutritt von Luft erhitzt brennt sie mit röthlicher Flamme unter Hinterlassung einer ohne Rückstand verbrennbaren Kohle. Bei Einwirkung von Bierhefe gährt sie nur äufserst langsam und sehr unvollständig. Kali und Baryt verändern sie bei 100° nicht; durch ammoniakalisches essigsaures Bleioxyd wird sie gefällt; sie übt auf Kupferoxyd in weinsäurehaltiger alkalischer Lösung keine bemerkbare Reductionswirkung aus. Mit rauchender Salzsäure auf 100° erhitzt wird sie geschwärzt und allmälig zersetzt; durch concentrirte Schwefelsäure wird sie bei 100° rasch verkohlt; durch Salpetersäure wird sie zu Oxalsäure, ohne Beimischung von Schleimsäure, umgewandelt. Mit Stearinsäure, Benzoësäure u. a. auf 180° erhitzt bildet sie eine kleine Menge neutraler, den Fetten analoger Verbindungen. Durch verdünnte Schwefelsäure wird sie bei 100° nur langsam zu einer nicht krystallisirbaren Zuckerart umgewandelt, welche Kupferoxyd in weinsäurehaltiger alkalischer Lösung reducirt, durch Alkalien bei 100° zerstört wird, und mit Bierhefe leicht und vollständig unter Bildung von Alkohol und Kohlensäure gährt. — Nach ihrem Verhalten in der Wärme,

gegen Säuren und bei Einwirkung von Hefe betrachtet Berthelot die Trehalose als eine zwischen den eigentlichen Zuckerarten und den einen Ueberschufs von Wasserstoff enthaltenden s. g. Zuckerarten (wie Mannit, Dulcin, Glycerin) als intermediär.

In der auf jungen Trieben des Lerchenbaumes *(mélèze; Larix Europaea)* sich findenden s. g. Manna von Briançon entdeckte Berthelot eine eigenthümliche, von ihm als *Melezitose* bezeichnete Zuckerart*). Wird diese Manna mit siedendem Alkohol behandelt, der Auszug zu Extractconsistenz eingedampft und einige Wochen stehen gelassen, so krystallisirt die Melezitose aus der syrupdicken Flüssigkeit. Die Krystalle werden mit lauem Alkohol abgewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. So erhält man sehr kleine, harte und glänzende Krystalle, die zusammengehäuft eine undurchsichtige Masse darstellen. Die Krystalle waren zu klein, um genauere Bestimmung der Form zuzulassen; unter dem Mikroscop betrachtet schienen sie schiefe rhombische Prismen, denen des Rohrzuckers ähnlich, zu sein. Die Melezitose schmeckt süfs, aber viel schwächer als Rohrzucker. Sie ist leichtlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem gewöhnlichem Weingeist; aus der concentrirten wässerigen Lösung scheidet sie sich bei Zusatz von wasserfreiem Alkohol langsam krystallinisch ab; die wässerige Lösung wird bei freiwilligem Verdunsten syrupartig und es dauert lange, bis sich Krystalle in ihr bilden. Die bei 110° getrocknete Melezitose hat die Zusammensetzung des Rohrzuckers $C_{12}H_{11}O_{11}$. Unter 140° schmilzt sie zu einer klaren Flüssigkeit, ohne sich dabei bemerklich zu verändern. Ihr chemisches Verhalten ist dem des Rohr-

---

*) Compt. rend. XLVII, 224.

zuckers ähnlich. Sie reducirt nicht bemerklich das Kupferoxyd in weinsäurehaltiger alkalischer Lösung, wird bei 100° durch die Alkalien nicht zersetzt; aber concentrirte Schwefelsäure verkohlt sie in der Kälte und bei der Einwirkung von siedender Salzsäure wird sie rasch gebräunt. Durch verdünnte Schwefelsäure wird sie bei 100° zu einer der Glucose ähnlichen oder mit ihr identischen Zuckerart umgewandelt, durch Salpetersäure zu Oxalsäure, ohne Schleimsäurebildung. Durch ammoniakalisches essigsaures Bleioxyd wird sie gefällt. Mit Hefe versetzt gährt sie nur langsam und unvollständig, manchmal gar nicht; aber die durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure sich bildende Zuckerart gährt sofort und wird fast vollständig zu Alkohol und Kohlensäure. Das Rotationsvermögen der Melezitose ist (in derselben Richtung) um $^1/_4$ stärker als das des Rohrzuckers; bei der Einwirkung der Schwefelsäure nimmt es langsamer ab als das des Rohrzuckers und geht nicht in die entgegengesetzte Richtung über; das Rotationsvermögen der bei dieser Einwirkung sich bildenden Zuckerart ist mit dem der Glucose fast identisch.

Berthelot ist der Ansicht, dafs, wie sich allmälig der eigentlichen Glucose, dem Traubenzucker, andere ähnliche (direct gährungsfähige, bei Einwirkung von Alkalien sich verändernde, Kupferoxyd in weinsäurehaltiger alkalischer Lösung reducirende) Zuckerarten zur Seite stellten, so auch eine Gruppe von Zuckerarten existirt, die dem Rohrzucker ähnlich sind (schwieriger gähren, bei 100° durch Alkalien nicht verändert werden und auf Kupferoxyd in weinsäurehaltiger alkalischer Lösung nicht einwirken, bei 130° die Zusammensetzung $C_{12}H_{11}O_{11}$ haben, durch Säuren zu Zuckerarten, welche den Glycosen zugehören, umgewandelt werden). Als solche dem Rohrzucker analoge Zuckerarten

betrachtet er namentlich die Melitose*), die Mycose**), die Trehalose und die Melezitose. Er hebt hervor, dafs bei der Untersuchung von Pflanzenstoffen jetzt darauf besondere Rücksicht zu nehmen ist, dafs die Reactionen des Rohrzuckers noch von anderen Zuckerarten getheilt werden.

Ueber s. g. gemischte Acetone;
nach *C. Friedel*.

Chancel hatte bezüglich der Acetone zuerst die Ansicht entwickelt, dafs sie den Kohlenstoff in Form von zwei näheren Bestandtheilen enthalten. Gerhardt hatte dann die Acetone als Verbindungen sauerstoffhaltiger und sauerstoff-

*) *Melitose* nannte Berthelot (Compt. rend. XLI, 392) die in der s. g. australischen Manna (welche von verschiedenen Eucalyptus-Arten ausgesondert wird) enthaltene Zuckerart, die in der Kälte krystallisirt $C_{12}H_{14}O_{14}$, bei 100° getrocknet $C_{12}H_{12}O_{12}$ ist, bei 130° unter gelber Färbung noch mehr Wasser verliert. Die Melitose wird durch Bierhefe bei gelinder Wärme zur Gährung gebracht, unter Bildung von Kohlensäure und Alkohol; doch entsteht hierbei nur halb so viel Kohlensäure, als die Gleichung $C_{12}H_{12}O_{12} = 2\,C_4H_6O_2 + 4\,CO_2$ erwarten liefse, und die vergohrene Flüssigkeit enthält eine, die Hälfte des Gewichts der angewendeten Melitose betragende, als *Eucalyn* bezeichnete Substanz, bei 100° getrocknet $C_{12}H_{12}O_{12}$, die sich gegen viele Reagentien wie Glucose verhält aber (auch nicht nach der Behandlung mit Schwefelsäure) nicht gährungsfähig ist. Berthelot betrachtete die Melitose als eine Verbindung von zwei isomeren Körpern nach gleichen Aequivalenten, deren einer gährungsfähig ist, der andere (das Eucalyn) aber nicht.

**) Vgl. diese Annalen CVI, 15.

freier Radicale, das Aceton der Essigsäure z. B. als Acetyl-Methylür $\frac{C_4H_3O_2}{C_2H_3}$ betrachtet. Dafür, dafs jedes Aceton zwei Atomgruppen als nähere Bestandtheile enthalte, sprach namentlich Williamson's *) Beobachtung, dafs bei der trockenen Destillation eines Gemenges gleicher Aequivalente von essigsaurem und valeriansaurem Alkali nicht blofs die Acetone der Essigsäure und der Valeriansäure, sondern auch in reichlicher Menge ein bei 120° siedendes Aceton $C_{12}H_{12}O_2 = \frac{C_{10}H_9O_2}{C_2H_3}$ gebildet wird. Es war diese Verbindung das erste s. g. gemischte Aceton; über solche Verbindungen hat C. Friedel weitere Mittheilungen gemacht.

In einer ersten Mittheilung **) hatte derselbe veröffentlicht, dafs ein solches s. g. gemischtes Aceton auch bei der Destillation eines innigen Gemenges gleicher Aequivalente von essigsaurem und benzoësaurem Kalk sich bildet; das Product, welches auch etwas Aceton, Benzol und eine über 300° siedende, dem Benzophenon ähnliche zähe gelbe Flüssigkeit enthält, giebt bei fractionirter Destillation das als *Benzoyl-Methylür* bezeichnete gemischte Aceton $C_{16}H_8O_2 = \frac{C_{14}H_5O_2}{C_2H_3}$ als eine bei 198° siedende ***), fast farblose, dem Bittermandelöl ähnlich riechende, bei 14° zu grofsen Krystallblät-

*) Diese Annalen LXXXI, 86 f.

**) Compt. rend. XLV, 1013.

***) Die Differenz der Siedepunkte des aus essigsaurem und benzoësaurem Alkali und des aus essigsaurem und valeriansaurem Alkali entstehenden gemischten Acetons (198 — 120 = 78°) ist genau so grofs, wie die bei der Vergleichung vieler von der Benzoësäure und von der Valeriansäure sich ableitender entsprechender Verbindungen, und auch bei der Vergleichung entsprechender Benzyl- und Amylverbindungen, gefundene; vgl. diese Annalen XCVI, 15 und 334.

Kp.

tern erstarrende Flüssigkeit, deren spec. Gewicht = 1,032 bei 15° und deren Dampfdichte = 4,27 gefunden wurde (letztere berechnet sich für eine Condensation auf 4 Volume = 4,15). — *Butyryl-Methylür* $C_{10}H_{10}O_2 = \frac{C_8H_7O_2}{C_2H_3}$ erhält man leicht bei der Destillation eines Gemenges von buttersaurem und essigsaurem Kalk. Der Versuch, unter Anwendung von Palmitinsäure ein gemischtes Aceton hervorzubringen, gab ein weniger gutes Resultat; im Destillate fanden sich Palmiton und ein fester Kohlenwasserstoff.

Dafs die Acetone als Verbindungen eines Säureradicals mit einem Alkoholradical eben so auf den Typus Wasserstoff zu beziehen sind, wie die Aldehyde als Verbindungen eines Säureradicals mit Wasserstoff, fand Friedel namentlich auch durch die Vergleichung der Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf die Acetone und die Aldehyde bestätigt. Das Phosphorsuperchlorid ersetzt bei der Einwirkung auf Aldehyde 2 At. Sauerstoff durch 2 At. Chlor; mit Bittermandelöl $C_{14}H_6O_2$ giebt es z. B. Chlorobenzol $C_{14}H_6Cl_2$, mit Aldehyd $C_4H_4O_2$, wie Friedel nach Versuchen von Wurtz mittheilte, eine bei 58° siedende Verbindung $C_4H_4Cl_2$. Eben so wirkt das Phosphorsuperchlorid auf Aceton ein. Bei allmäligem Zusatz von gewöhnlichem Aceton $C_6H_6O_2$ zu Phosphorsuperchlorid tritt lebhafte Einwirkung ein, die zuerst durch Abkühlen zu mäfsigen, später durch gelindes Erwärmen zu unterstützen ist. Es entweicht Chlorwasserstoff und die rückständige Flüssigkeit enthält neben Phosphoroxychlorid zwei Substanzen, welche nach dem Waschen mit Wasser durch fractionirte Destillation getrennt werden können. Die eine siedet bei 70° und ist $C_6H_6Cl_2$, isomer mit Chlorpropylen; die andere, welche ein Zersetzungsproduct der ersteren zu sein scheint, siedet gegen 30° und hat die Zusammensetzung C_6H_5Cl.

Als eine neue Bildungsweise gemischter Acetone be-

zeichnet Friedel in einer späteren Mittheilung*) die Zersetzung eines Salzes einer fetten Säure bei der trockenen Destillation, wo aufser dem der Säure $C_nH_nO_4$ eigentlich entsprechenden Aceton $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_nH_{n-1}O_2}{C_{n-2}H_{n-1}}$ und Aldehyd $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_nH_{n-1}O_2}{H}$ auch Acetone entstehen, welche ein niedrigeres Alkoholradical enthalten**). Wird die bei der trockenen Destillation des buttersauren Kalks übergegangene Flüssigkeit oft wiederholter fractionirter Destillation unterworfen, so erhält man gegen 145° siedendes Butyron, gegen 128° siedendes Butyryl-Aethylür, gegen 111° siedendes Butyryl-Methylür, und Butyral, welches bei 95° ins Sieden kommt. Das *Butyryl-Aethylür* entsteht hierbei in namentlich erheblicher, der des Butyrons fast gleichkommender Menge; es ist eine farblose, beifsend schmeckende, dem Butyron ähnlich aromatisch riechende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_8H_7O_2}{C_4H_5}$ (gefunden 71,93 u. 72,08 pC. C, 12,08 u. 12,15 pC. H; berechnet 72,0 pC. C und 12,0 pC. H), dem spec. Gewicht 0,833 bei 0°, der Dampfdichte 3,58 (berechnet 3,43). In viel geringerer Menge wurde das *Butyryl-Methylür* erhalten, als eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_8H_7O_2}{C_2H_3}$ (gefunden 69,64 pC. C, 11,92 pC. H; berechnet 69,70 pC. C, 11,62 pC. H), dem spec. Gewicht 0,827 bei 0°, der Dampfdichte 3,13 (berechnet 2,97). Butyral wurde nur in sehr geringer Menge erhalten.

---

*) Compt. rend. XLVII, 552.

**) Städeler hatte schon früher angegeben (J. pr. Chem. LXXII, 241), dafs bei der trockenen Destillation von ricinölsaurem Natron mit Natronhydrat u. a. auch Oenanthyl-Methylür $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_{14}H_{13}O_2}{C_2H_3}$ gebildet wird, identisch nach allen Eigenschaften mit dem durch trockene Destillation eines Gemenges gleicher Aequivalente essigsauren und önanthylsauren Alkali's erhaltenen.

Ueber Oxalan.

In dem Band CVI dieser Annalen S. 255 findet sich unter obigem Namen von den Herren A. Rosing und Schischkoff ein Körper beschrieben, den sie durch Zusatz von Alloxan zu einer Cyanammoniumlösung erhalten hatten; die Bildung dieses Körpers ist mir seit längerer Zeit bekannt und ich habe dieselbe meinen Zuhörern als ein Mittel empfohlen, um Alloxan in thierischen Flüssigkeiten zu entdecken. Setzt man in der That etwas Blausäure zu einer Flüssigkeit, welche Alloxan in sehr geringer Menge enthält, und fügt dann Ammoniak hinzu, so entsteht sogleich oder nach einiger Zeit ein weifser Niederschlag in feinen Nadeln; in sehr verdünnten Flüssigkeiten ist, wie bei der Bildung des phosphorsauren Bittererde-Ammoniaks, ein Reiben mit einem Glasstabe auf die Gefäfswand der Bildung desselben förderlich. Wenn ich diefs hier erwähne, so geschieht es nicht um ein Prioritätsrecht geltend zu machen, welches den Herren Rosing und Schischkoff unzweifelhaft gehört, sondern um diese Chemiker zu veranlassen, der Untersuchung dieses Körpers aufs neue ihre Aufmerksamkeit zu schenken; derselbe ist nämlich in meinem Laboratorium mehrmals von meinen Assistenten Dr. Thiel und Dr. Mayer, so wie von Herrn Rood analysirt worden, und die von ihnen erhaltenen Zahlen stimmen in Beziehung auf den Stickstoffgehalt nicht ganz mit denen der Herren Rosing und Schischkoff überein.

Durch Verbrennung mit Kupferoxyd erhielt Dr. Mayer von

0,5143 Grm. Substanz 0,4944 Grm. Kohlensäure und 0,1860 Grm. Wasser.

Ferner von

0,343 Grm. Substanz 0,333 Kohlensäure und 0,1224 Wasser.

Nach dem Mittel beider Analysen würde diese Substanz 26,32 pC. Kohlenstoff und 3,98 pC. Wasserstoff enthalten.

Herr R o o d erhielt durch Verbrennung des nämlichen Körpers von einer anderen Darstellung :

I. Kohlenstoff 27,13, Wasserstoff 4,33.

II. „ 27,29, „ 3,84.

Durch die Analyse einer anderen Portion erhielt Herr R o o d bei Verbrennung mit Kupferoxyd :

27,68 Kohlenstoff und 4,20 Wasserstoff.

Bei Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd :

I. 28,04 Kohlenstoff und 4,25 Wasserstoff.

II. 27,49 „ „ 4,12 „

Durch Natronkalk wurde erhalten :

I.	0,1940 Grm. Substanz	0,4454 Platin	=	32,56 Stickstoff.
II.	0,2224 „ „	0,5078 „	„	32,38 „
III.	0,2487 „ „	0,5686 „	„	32,43 „

Nach diesen Bestimmungen würde dieser Körper auf 2 Aeq. Kohlenstoff 1 Aeq. Stickstoff enthalten. Hiermit in Uebereinstimmung ist die qualitative Analyse von T h i e l, welcher im Gasgemenge erhielt :

1. Röhre	44,2	Kohlensäure u. Stickstoff, worin	15,0 Stickstoff
2. „	28,8	„ „ „ „	9,5 „
3. „	34,8	„ „ „ „	10,4 „
4. „	57,2	„ „ „ „	14,8 „
5. „	24,6	„ „ „ „	14,8 „
	189	CO_2 u. N,	64,5 N
ab	64,5	Stickstoff	
	124,5	Kohlensäure.	

Diese Zahlen geben ebenfalls das Verhältnifs von 2 Vol. CO_2 auf 1 Vol. N.

Ich würde diese Analysen bereits beim Abdruck der Notiz der Herren R o s i n g und S c h i s c h k o f f mitgetheilt haben, wenn das Journal, worin sie verzeichnet waren, nicht verlegt gewesen wäre, so dafs ich ihre Mittheilung von Seiten des Hrn. Dr. M a y e r, der nicht hier wohnt, abwarten mufste.

J. L.

Ueber chlorige Säure;
von Dr. *J. Schiel.*

1) Die chlorige Säure, die interessanteste Sauerstoffverbindung des Chlors, läfst sich bei Beobachtung einiger Vorsichtsmafsregeln ohne die mindeste Gefahr fast noch bequemer als Chlor darstellen.

2) Kaltes Wasser absorbirt bis zum 10- bis 12-fachen Volum chlorige Säure (6 Volum nach Millon); die tief rothgelbe Lösung erhält sich lange ohne Zersetzung und ist als oxydirende, das ist desinficirende und bleichende Flüssigkeit sehr werthvoll.

3) Mehrere chlorigsaure Salze sind wichtiger technischer Anwendungen fähig.

4) Das chlorigsaure Bleioxyd bildet mit Chlorblei unter gewissen Umständen die Verbindung $PbCl + 2(PbO, ClO_3)$.

5) Das chlorigsaure Blei explodirt unter der Siedehitze des Wassers, nicht bei 118^0, wie Millon angiebt.

6) Mit Harnsäure und Harnstoff giebt die chlorige Säure merkwürdige Substanzen.

Meine Bemühungen, gelegentlich ClO_2 darzustellen, haben noch kein reines Resultat gegeben.

Ueber die Darstellung des Calciums;
nach *Dumas* *).

Dumas hat Liès-Bodart's und Jobin's Beobachtung **), dafs das Jodcalcium durch Natrium bei erhöhter Temperatur unter Reduction des Calciums zersetzt wird, bestätigt, zugleich aber gefunden, dafs dieses Resultat nur erlangt wird, wenn die Einwirkung in geschlossenen Gefäfsen vor sich geht, während bei dem Erhitzen von Natrium mit Jodcalcium unter gewöhnlichem Druck das erstere verbrennt und das letztere unzersetzt bleibt.

*) Compt rend. XLVII, 575.

**) Vgl. S. 20 dieses Hefts der Annalen.

Ausgegeben den 16. November 1858.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CVIII. Bandes zweites Heft.

Ueber das Sarkin;

von *Adolph Strecker.*

Zieht man gehacktes Fleisch mit kaltem Wasser aus, scheidet das gelöste Albumin durch Kochen ab und fällt hierauf durch Barytwasser, Phosphorsäure und Schwefelsäure, so erhält man eine fast farblose Flüssigkeit, aus welcher, wie Liebig in seiner bekannten Untersuchung *) zeigte, beim vorsichtigen Verdampfen zuerst Krystalle von *Kreatin* sich absetzen, während eine dickflüssige Mutterlauge zurückbleibt, aus welcher noch Kreatinin, Inosinsäure und Paramilchsäure isolirt werden können.

Scherer **) hat später in der Mutterlauge des Kreatins flüchtige fette Säuren sowie *Inosit* aufgefunden, und es liefs sich erwarten, dafs durch fortgesetzte Untersuchung noch mehrere bestimmt characterisirte Stoffe aus den „Extractivstoffen" des Fleisches abgeschieden werden könnten. In dieser Absicht versuchte ich zuerst die Fällung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, wodurch ein reichlicher flockiger

---

*) Diese Annalen LXII, 257.

**) Diese Annalen LXX, 343; LXXIII, 322.

Niederschlag entstand. Durch Behandlung desselben mit Schwefelwasserstoffwasser und Eindampfen des Filtrates erhielt ich einen gefärbten gummiartigen Rückstand, in welchem einige gelblich gefärbte Krystalle sich zeigten. Die Lösung derselben in Wasser gab mit salpetersaurem Silberoxyd einen flockigen Niederschlag, der sich in kochender verdünnter Salpetersäure nur schwierig löste und beim Erkalten in feinen Schuppen wieder auskrystallisirte. Nachdem ich hierdurch in der Silberlösung ein einfaches und sicheres Mittel zur Entdeckung des von mir *Sarkin* genannten Körpers gefunden hatte, versuchte ich verschiedene andere Metallsalze zur ersten Ausfällung aus der Fleischflüssigkeit anzuwenden, und blieb zuletzt bei dem essigsauren Kupferoxyd stehen, durch welches nur geringe Mengen anderer gefärbter Stoffe niedergeschlagen werden.

Die Mutterlauge des Kreatins wurde mit Wasser verdünnt und nach Zusatz einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd zum Kochen erhitzt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt und mit kochendem Wasser ausgewaschen. Vertheilt man den Niederschlag hierauf in Wasser und leitet Schwefelwasserstoffgas ein, erhitzt zum Kochen und filtrirt von dem Schwefelkupfer ab, so erhält man eine gelb oder gelblich gefärbte Lösung von Sarkin, woraus es beim Erkalten oder vollständiger beim Verdunsten theils in Flocken, theils als ein am Glase festhaftender Ueberzug erhalten wird. Zur weiteren Reinigung habe ich denselben in kochendem Wasser gelöst und mit etwas Bleioxydhydrat versetzt, die filtrirte farblose Lösung aber mit Schwefelwasserstoff behandelt, und aus der vom Schwefelblei getrennten Flüssigkeit das Sarkin ganz weifs erhalten. Aus dem Bleiniederschlag läfst sich durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff noch ein Theil Sarkin gewinnen, welches gleichfalls weifs oder nur wenig gefärbt ist, indem das Schwefelblei den Farbstoff bindet.

Da übrigens das Schwefelblei auch einen Theil des Sarkins zurückhält, so behandelt man es am besten zuletzt noch mit Ammoniak und erhält dadurch das Sarkin völlig wieder in Lösung, sowie durch Eindampfen in fester Form.

Das Sarkin scheidet sich beim Erkalten der warm gesättigten Lösung in der Regel in weifsen Flocken aus, die unter dem Mikroscop als ein Haufwerk feiner Krystallnadeln sich darstellen; aus verdünnteren Lösungen findet eine langsame Abscheidung statt und in diesem Falle überzieht es die Wände des Gefäfses mit einer festsitzenden Rinde; beim raschen Abdampfen der wässerigen Lösung bleibt es in sich abblätternden Schuppen zurück. Es löst sich in kochendem Wasser viel leichter (in 78 Theilen), als in kaltem Wasser (in 300 Theilen); in kochendem Alkohol ist es wenig löslich (in 900 Theilen). Leichter als in Wasser löst es sich in Säuren, namentlich in verdünnter Salzsäure, concentrirter Salpetersäure oder Schwefelsäure, wobei weder Färbung noch Gasentwickelung stattfindet. Das in Wasser vertheilte Sarkin löst sich auf Zusatz weniger Tropfen von Ammoniak, Kali oder Barytwasser leicht auf. Auf Zusatz von wenig Salzsäure oder auch überschüssiger Essigsäure scheidet es sich aus der Lösung wieder ab. Die Lösung von Sarkin in Kali läfst es ebenso beim Einleiten eines Kohlensäurestromes fallen.

Das Sarkin läfst sich auf 150° und wahrscheinlich noch höher erhitzen, ohne sich zu verändern; beim stärkeren Erhitzen entwickelt es ohne zu schmelzen starken Geruch nach Blausäure, während ein schwerflüchtiges Sublimat, offenbar Cyanursäure, sich bildet und ein verkohlter Rückstand bleibt.

Die Verbrennung des bei 110° getrockneten Sarkins mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom ergab folgende Resultate :

I. 0,2015 Grm. Substanz gaben 0,3315 Grm. Kohlensäure und 0,0565 Grm. Wasser;

II. 0,2100 Grm. Substanz gaben 0,3420 Grm. Kohlensäure und 0,0575 Grm. Wasser.

Ferner gaben bei der Verbrennung mit Natron-Kalk :

III. 0,2244 Grm. Substanz 1,4470 Grm. Platinsalmiak.

Da die Verbindungen des Sarkins zeigen, dafs das Atom desselben 10 Aeq. Kohlenstoff enthält, so berechnet sich aus obigen Bestimmungen die Formel :

$$C_{10}H_4N_4O_2,$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C_{10}	60	44,1	44,8	44,4	—
H_4	4	2,9	3,1	2,9	—
N_4	56	41,2	—	—	40,5
O_2	16	11,8	—	—	—
	136	100,0			

Das Sarkin bildet mit vielen Säuren krystallisirbare Verbindungen. Eine Lösung von Sarkin in concentrirter Schwefelsäure scheidet beim Stehen an der Luft, sowie auf Zusatz von Alkohol, *schwefelsaures Sarkin* in farblosen Krystallnadeln ab, die auf Zusatz von Wasser in ein weifses Pulver zerfallen. Das schwefelsaure Salz wird durch Wasser nämlich zersetzt, und indem Schwefelsäure nebst einem Theil des Sarkins sich lösen, bleibt der gröfsere Theil des Sarkins ungelöst zurück.

Das *salpetersaure Sarkin* wird leicht in grofsen Krystallen erhalten, wenn man eine Lösung von Sarkin in concentrirter, am besten lauwarmer Salpetersäure stehen läfst. Die Krystalle haben die Form des essigsauren Natrons; sie sind durchsichtig und farblos, werden aber beim Stehen an der Luft allmälig, augenblicklich auf Zusatz von Wasser, weifs und undurchsichtig, ohne ihre Gestalt zu verändern.

Das *salzsaure Sarkin* habe ich durch Auflösen von Sarkin in kochender concentrirter Salzsäure beim Erkalten in

farblosen, perlmutterglänzenden Krystalltafeln erhalten. Aus einer Lösung des Sarkins in verdünnter Salzsäure erhielt ich beim Eindampfen farblose nadelförmige Krystalle.

0,3325 Grm. der lufttrockenen tafelförmigen Krystalle gaben 0,2490 Grm. Chlorsilber, entsprechend 19,0 pC. Chlor.

Die Formel $C_{10}H_4N_4O_2 + HCl + 2$ aq. verlangt 18,9 pC. Chlor.

Ein *Platindoppelsalz* erhielt ich durch Zusatz von Platinchlorid zu der concentrirten und warmen Lösung von salzsaurem Sarkin; beim Erkalten schieden sich gelbe Krystalle aus, die mit Aetherweingeist abgewaschen wurden. In warmem Wasser löst es sich leicht, wenig in kaltem.

Bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom erhielt ich folgende Resultate :

0,4906 Grm. Substanz gaben 0,3190 Grm. Kohlensäure, 0,0748 Grm. Wasser, und hinterliefsen 0,1433 Grm. Platin.

Die Formel des Salzes ist also :

$$C_{10}H_4N_4O_2 \;.\; HCl + PtCl_2.$$

Es ist nämlich :

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	60	17,5	17,7
H_5	5	1,5	1,7
N_4	56	16,4	—
O_2	16	4,6	—
Cl_3	106,5	31,1	—
Pt	99	28,9	29,2
	342,5	100,0.	

Wenn die im Vorhergehenden angeführten salzartigen Verbindungen des Sarkins es gestatten, dasselbe zu den Basen zu zählen, so werden die nun folgenden Verbindungen mit Metalloxyden und Salzen dasselbe dem Glycocoll und ähnlichen Stoffen an die Seite stellen.

Eine Lösung von Sarkin in Wasser giebt mit den meisten Metallsalzen in der Kälte keinen Niederschlag; häufig aber, wenn man zugleich Ammoniak oder Kali zufügt, oder auch nur zum Kochen erhitzt. Eine Lösung von Chlorzink oder schwefelsaurem Zinkoxyd giebt mit Sarkinlösung keinen Niederschlag; setzt man Ammoniak im Ueberschufs hinzu, so scheiden sich weifse Flocken von Sarkin-Zinkoxyd ab, die selbst in der kochenden Flüssigkeit nur wenig löslich sind. Ebenso verhält sich eine Lösung von Chlorcadmium. Schwefelsaures Kupferoxyd giebt ebenfalls keinen Niederschlag; auf Zusatz von wenig Kali scheidet sich ein hellblauer Niederschlag ab, der beim Kochen sich nicht verändert. Bei Zusatz von mehr Kali wird der Niederschlag beim Kochen schwarz und das Sarkin geht in die alkalische Lösung über. Beim Kochen einer Sarkinlösung mit überschüssigem essigsaurem Kupferoxyd wird ein grüner flockiger Niederschlag erhalten.

Neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd fällen das Sarkin nicht; beim Kochen entsteht jedoch in letzterem Falle ein weifser, flockiger Niederschlag. Beim Erwärmen von Sarkinlösung mit Bleioxydhydrat erhält man eine alkalisch reagirende Lösung von Sarkin-Bleioxyd, während ein Theil des Sarkins von dem überschüssigen Bleioxyd ungelöst zurückgehalten wird.

Am Characteristischsten verhält sich das salpetersaure Silberoxyd gegen Sarkin, so dafs die Silberlösung als Reagens auf Sarkin benutzt werden kann. Eine wässerige Sarkinlösung giebt damit einen flockigen Niederschlag, der auf Zusatz von Salpetersäure in der Kälte nicht verschwindet; zur vollständigen Lösung desselben mufs man viel Salpetersäure zusetzen und zum Kochen erhitzen. Beim Erkalten scheiden sich farblose kleine Krystallschuppen von *salpetersaurem Silberoxyd-Sarkin* aus, die unter dem Mikroscop als

einzelne, nicht verwirrte, feine Nadeln erscheinen. Die Löslichkeit des Salzes in Salpetersäure habe ich nicht bestimmt; sie ist aber in der Kälte jedenfalls sehr gering, da die Lösung mit Salzsäure nur einen sehr geringen Niederschlag giebt. In Wasser ist es so gut wie unlöslich. Versetzt man es mit Ammoniak, so löst es sich nicht auf, verwandelt sich aber in eine silberreichere Verbindung; beim Verdampfen des Filtrats hinterbleibt salpetersaures Ammoniak, nebst Sarkin. Eine mit Ammoniak versetzte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd (oder auch Chlorsilber-Ammoniak) giebt mit Sarkinlösung einen gelatinösen farblosen Niederschlag, der auf dem Filter wie Thonerdehydrat aussieht, und beim Trocknen an der Luft sich in eine harte Masse verwandelt, wobei sein Volum sehr bedeutend sich vermindert. In Wasser oder Ammoniak ist er selbst beim Kochen unlöslich.

Bei der Analyse des salpetersauren Silberoxyd-Sarkins erhielt ich folgende Resultate :

I. 0,4448 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,3260 Grm. Kohlensäure, 0,0560 Grm. Wasser und 0,1574 Grm. Silber;

II. 0,6284 Grm. einer anderen Darstellung gaben 0,4620 Grm. Kohlensäure, 0,0777 Grm. Wasser und 0,2218 Grm. Silber.

Hieraus berechnet sich die Formel :

$$C_{10}H_4N_4O_2 + AgO, NO_5$$

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{10}	60	19,6	20,4	20,0
H_4	4	1,3	1,4	1,4
N_5	70	22,9	—	—
O_8	64	20,9	—	—
Ag	108	35,2	35,4	35,4
	306	100,0.		

Das aus der ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gefällte Sarkin-Silberoxyd ergab folgende Zusammensetzung :

1,267 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 120° im Luftbad 0,027 Grm. Wasser oder 2,1 pC. 0,4905 Grm. bei 120° getrocknete Substanz gaben 0,3155 Grm. Kohlensäure, 0,0410 Grm. Wasser und 0,2945 Grm. Silber.

Es berechnet sich hieraus die Formel :

$$C_{10}H_4N_4O_2 + 2\ AgO \text{ oder } C_{10}H_2Ag_2N_4O_2 + 2\ aq.$$

und für die bei 120° getrocknete Substanz :

$$C_{10}H_2Ag_2N_4O_2 + aq.$$

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	60	16,7	17,5
H_3	3	0,8	0,9
N_4	56	15,6	—
O_3	24	6,7	—
Ag_2	216	60,2	60,0
	359	100,0.	

Bei 120° entweicht also 1 Aeq. Wasser, oder 2,4 pC.

In verdünntem Barytwasser ist das Sarkin leicht löslich; auf Zusatz von kalt gesättigtem Barytwasser scheiden sich farblose, durchsichtige Krystalle von Sarkin-Baryt aus. Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle wurden analysirt.

0,2195 Grm. derselben gaben 0,1670 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 49,6 pC. Baryt.

Nach der Formel

$$C_{10}H_4N_4O_2 + 2\ (BaO,\ HO) \text{ oder } C_{10}H_2Ba_2N_4O_2 + 4\ aq.$$

berechnen sich 49,8 pC. Baryt.

Eine Verbindung von Sarkin mit Kali oder Natron habe ich nicht rein erhalten können. Das Sarkin löst sich übrigens leicht in Kali- oder Natronlauge und wird durch Säuren, selbst durch einen Strom von Kohlensäure, zum gröfsten Theil wieder gefällt.

Ich habe das Sarkin aus dem Fleisch vom Pferd, Ochsen und Hasen dargestellt; es findet sich darin in bedeutend kleinerer Menge, als das Kreatin. Durch sorgfältiges Auslaugen von 1 Pfund rohem Ochsenfleisch, Fällen mit Barytwasser und Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu der eingeengten und mit Ammoniak übersättigten Lösung, habe ich das Sarkin in Verbindung mit Silberoxyd abgeschieden, und durch Auflösen des Niederschlags in kochender Salpetersäure beim Abkühlen Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd-Sarkin erhalten, deren Gewicht 0,250 Grm. betrug. Ich habe also aus 1000 Th. Ochsenfleisch 0,500 Th. Silbersalz oder 0,222 Th. Sarkin erhalten. Diese Menge des Sarkins mufs als ein Minimum angesehen werden, welches doch ohne Zweifel dem wahren Gehalt nahe kommt.

Wie man aus der vorhergehenden Beschreibung sieht, gleicht das Sarkin in hohem Grad dem *Guanin*, $C_{10}H_5N_5O_2$, dem es auch in der Zusammensetzung einigermafsen sich nähert. Gemeinschaftlich mit dem Sarkin zeigt das Guanin Fällbarkeit mit salpetersaurem Silberoxyd, und das salpetersaure Silberoxyd-Guanin ist ebenfalls sehr schwierig löslich in kochender verdünnter Salpetersäure. Das schwefelsaure Guanin wird durch Wasser, wie das schwefelsaure Sarkin, völlig zersetzt. Auch in kochendem Barytwasser löst sich das Guanin auf und beim Erkalten scheiden sich farblose Nadeln von Guanin-Baryt ab, deren Zusammensetzung der des Sarkin-Baryts entspricht.

Das Verhalten des Sarkins gegen Kali stimmt mit dem des Guanins überein. Gegen Salpetersäure verhalten sich beide Körper zwar ähnlich, doch zeigen sich bestimmte Unterschiede. Die farblose Lösung des Guanins in Salpetersäure färbt sich bekanntlich schon beim Abdampfen im Wasserbad gelb und hinterläfst einen citrongelben, anscheinend unkrystallinischen Rückstand, der auf Zusatz von Kali sich

unter rothgelber Färbung löst. Dampft man diese Lösung ein, so färbt sie sich, anfangs am Rande, wo sie zuerst concentrirter wird, später durch die ganze Masse violettroth, und bei nicht zu starkem Erhitzen bleibt ein dunkelpurpurner Rückstand, der sich in Wasser wieder mit gelbrother Farbe löst.

Die Lösung des reinen Sarkins in Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht färbt sich beim Eindampfen in einer Schale im Wasserbade nicht, und es hinterbleibt ein farbloser Rückstand, der sich in Kali ohne Färbung löst. Dampft man jedoch Sarkin mit rauchender Salpetersäure ein, oder erhitzt man über freiem Feuer auf dem Platinspatel eine Lösung von Sarkin in verdünnterer Salpetersäure, so hinterbleibt ein gelber Rückstand, der sich gegen Kali genau wie das aus dem Guanin erhaltene gelbe Product verhält.

Das gleiche Verhalten gegen Salpetersäure zeigen bekanntlich *Xanthin* (Xanthicoxyd) und der von Scherer *Hypoxanthin* genannte Körper. Was das Xanthin betrifft, so könnte es seiner Zusammensetzung nach harnsaures Sarkin sein; man hat nämlich

$$\underbrace{2\,(C_{10}H_4N_4O_4)}_{\text{Xanthin}} = \underbrace{C_{10}H_4N_4O_6}_{\text{Harnsäure}} + \underbrace{C_{10}H_4N_4O_2}_{\text{Sarkin.}}$$

Durch Vermischen (der im erforderlichen Verhältnifs abgewogenen und in Wasser gelösten Mengen) von salzsaurem Sarkin und harnsaurem Kali habe ich indessen einen krystallinischen, in kochendem Wasser ziemlich löslichen Niederschlag erhalten, der die Reaction der Harnsäure gegen Salpetersäure sehr deutlich zeigte und sich gegen salpetersaures Silberoxyd in saurer Lösung wie Sarkin verhielt, also wesentlich verschieden von Xanthin war.

Mit dem Hypoxanthin zeigt das Sarkin dagegen viel mehr Uebereinstimmung, und man könnte selbst geneigt sein, beide Körper für identisch zu halten. Die Gründe, welche

mich bestimmten, die von mir erhaltene Substanz mit einem besonderen Namen zu bezeichnen und somit als verschieden von dem Präparat, welches Scherer unter dem Namen Hypoxanthin beschrieb, anzunehmen, sind folgende.

Scherer stellte für das Hypoxanthin zwar die Formel $C_5H_2N_2O$ auf, welche verdoppelt $C_{10}H_4N_4O_2$ ist, also dieselbe wie die des Sarkins; aber diese Formel wurde nur aus einer einzigen Verbrennungsanalyse und einer qualitativen Stickstoffbestimmung abgeleitet. Eine einzige Analyse eines neuen Körpers von unbekanntem Atomgewicht scheint mir nicht hinlängliche Garantie für die Richtigkeit der Formel zu bieten. Bei der Stickstoffbestimmung wurde das Verhältnifs der Kohlensäure zum Stickstoffgas 135 : 57, also auf 1 Aeq. Stickstoff 2,37 Aeq. Kohlenstoff gefunden, welches sich ebensowohl durch das Verhältnifs 2 N : 5 C = 1 N : $2^1/_2$ C, als auch durch 3 N : 7 C = 1 N : 2,33 C ausdrücken liefse.

Die von Scherer angegebenen Eigenschaften zeigen zwar keine genaue Uebereinstimmung mit denen an dem Sarkin beobachteten, aber doch einige Aehnlichkeit. Das Hypoxanthin löst sich in 1090 Th. kaltem Wasser und in 180 Th. kochendem Wasser (bei dem Sarkin fand ich, dafs 78 Th. kochendes und 300 Th. kaltes Wasser genügten). In kalter Salzsäure ist das Hypoxanthin fast unlöslich, in kochender nur wenig löslich und es scheidet sich aus der kochenden Lösung feinpulverig ab. Das Sarkin löst sich reichlich in kalter Salzsäure (wenn es fein zertheilt ist) und die Lösung in kochender Säure scheidet, wenn sie concentrirt ist, tafelförmige Krystalle oder Nadeln ab. Das Hypoxanthin löst sich in kochender Salpetersäure unter Gasentwickelung (Sarkin ohne Gasentwickelung), und beim Erkalten bilden sich weifse Krystalle (das Sarkin giebt *farblose* Krystalle), von denen Scherer angiebt, es sei ein Zersetzungsproduct.

Endlich hat Scherer in späteren Mittheilungen *) angegeben, das Hypoxanthin sei *unkrystallisirbar*, und erscheine unter dem Mikroscop stets in der Form äufserst kleiner krystallinischer Körnchen, während das Sarkin zwar auch nicht deutlich krystallisirt dem unbewaffneten Auge erscheint, aber unter dem Mikroscop stets in feinen *Krystallnadeln,* die meist büschelförmig vereinigt sind, sich darstellt. Die Eigenschaft des Sarkins, mit Silberlösung einen in kalter Salpetersäure unlöslichen Niederschlag zu geben, wird von dem Hypoxanthin nicht angegeben. Ich konnte mich hiernach nicht entschliefsen, beide Körper für identisch zu halten; da ich jedoch später aus der Milz durch salpetersaures Silberoxyd einen mit dem Sarkin sich völlig gleich verhaltenden Körper dargestellt habe, so vermuthe ich, dafs Scherer's Hypoxanthin wohl Sarkin enthielt, jedoch gemengt mit einem anderen Körper, der in manchen Beziehungen dem Sarkin ähnlich ist. Wie schon früher mitgetheilt, habe ich in dem Menschenharn einen dem Sarkin ähnlichen Körper gefunden, dessen genauere Untersuchung mir jedoch zeigte, dafs er verschieden von dem Sarkin, aber identisch ist mit einem von mir künstlich aus dem Guanin dargestellten Stoff (Xanthin), den ich in einer folgenden Abhandlung beschreiben will. Das Verhalten des Hypoxanthins nähert sich weit mehr dem dieses Körpers (Xanthin), als dem des Sarkins, und da das Xanthin als ein Product des thierischen Organismus auftritt, auch von mir im normalen Harn gefunden wurde, so könnte der als Hypoxanthin bezeichnete, in der Milz (Scherer), dem Herzmuskel (Scherer), Blut (Gerhard), Leber (Scherer, Meyer), Nieren (Cloëtta), Thymus und Thyreoïdea (Gorup-Besanez), also sehr verbreitet im thierischen Organismus vorkommende Stoff ebensowohl Sarkin als Xanthin oder ein Gemenge beider sein.

*) Journ. für pract. Chemie LXX, 406.

Ueber die Verwandlung des Guanins in Xanthin; von *Demselben* *).

Die grofse Aehnlichkeit des Sarkins mit dem Guanin, welche ich in der vorhergehenden Abhandlung hervorgehoben habe, sowie die nahe Relation der Formeln beider Stoffe, veranlafsten mich zu einer näheren Untersuchung der Verwandlungen des Guanins. Die Zusammensetzung beider Körper steht zu einander in demselben Verhältnifs, wie die der Benzoësäure zur Benzaminsäure oder die der Essigsäure zum Glycocoll, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

$$\underbrace{C_{10}H_5N_5O_2}_{\text{Guanin}} = \underbrace{C_{10}H_4N_4O_2}_{\text{Sarkin}} + NH$$

$$\underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Benzaminsäure}} = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} + NH$$

$$\underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Glycocoll}} = \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure.}} + NH$$

Da die bekanntlich aus der Benzoësäure leicht darzustellende Benzaminsäure durch Oxydationsmittel wieder in Benzoësäure übergeführt werden soll, so konnte man es für möglich halten, dafs das Guanin durch Oxydation in Sarkin sich verwandeln liefse. Ferner hat Cahours neuerdings gezeigt, dafs die Essigsäure in Glycocoll verwandelt werden kann, so dafs also obige Formeln einen thatsächlichen Zusammenhang ausdrücken.

Das aus dem Guanin durch Behandlung mit Salpetersäure entstehende Product gleicht ferner so sehr dem aus Sarkin durch starkes Erhitzen mit Salpetersäure darzustellenden

*) Die Hauptresultate der folgenden Abhandlung wurden in der Sitzung der Videnskabs-Selskab in Christiania den 11. Juni 1858 vorgetragen.

Product, dafs eine Identität beider sehr wahrscheinlich schien, und diefs bestimmte mich, zuerst den gelben, aus Guanin durch Einwirkung der Salpetersäure entstehenden Körper einer näheren Untersuchung zu unterwerfen.

Ich untersuchte zuerst das Verhalten der Reductionsmittel gegen die gelbe Nitroverbindung.

Die gelbe Lösung derselben in Salzsäure verliert auf Zusatz von metallischem Zink oder Eisen nach längerem Erwärmen ihre Farbe, und auf Zusatz von überschüssigem Kali erhält man (bei Anwendung von Zink als Reductionsmittel) eine farblose Lösung, aus welcher Essigsäure eine reichliche Menge farbloser Flocken abscheidet. Hat man dagegen Eisen zur Reduction benutzt, so erhält man auf Zusatz von Kali einen Niederschlag von Eisenoxydulhydrat und das Filtrat verhält sich gegen Essigsäure in gleicher Weise, wie bei Anwendung von Zink.

Viel leichter findet die Reduction jedoch in alkalischen Flüssigkeiten statt; versetzt man die gelbrothe Lösung des Nitrokörpers in Kalilauge mit einer Eisenvitriollösung und erhitzt zum Kochen, so erhält man schwarzes Eisenoxydoxydul und die davon abfiltrirte alkalische Lösung ist völlig entfärbt; sie giebt auf Zusatz von Essigsäure einen farblosen flockigen Niederschlag, den man auf dem Filter sammelt und mit kaltem Wasser auswascht.

Der so dargestellte Körper zeigt sich sowohl von dem Guanin als auch von dem Sarkin verschieden, obwohl er letzterem in vielen Beziehungen sehr ähnlich ist.

In kochendem Wasser löst er sich, obwohl schwierig, doch vollständig; beim völligen Erkalten scheidet sich ein Theil des Gelösten allmälig in farblosen Flocken ab. Mehrmals fand indessen schon beim geringsten Abkühlen der kochend filtrirten Lösung eine Abscheidung statt; in diesem Falle wurde die Lösung milchig und statt eines flockigen

Niederschlags erhielt ich ein feines Pulver, während die Flüssigkeit selbst nach wochenlangem Stehen noch nicht völlig klar geworden war. Unter dem Mikroscop zeigt weder der flockige, noch der pulverförmige Niederschlag krystallinische Structur. Beide erscheinen als rundliche Körnchen, die bei ersterem aneinandergereiht, bei letzterem vereinzelt erscheinen. Der trockene Niederschlag bildet ein weifses oder gelbliches Pulver, welches beim Drücken mit dem Nagel Wachsglanz annimmt.

Die kalte wässerige Lösung des Körpers hinterläfst beim Abdampfen denselben in Gestalt von Schuppen oder einer sich abblätternden zusammenhängenden Haut.

Ich kann folgende Bestimmungen der Löslichkeitsverhältnisse anführen :

32,200 Grm. kochend gesättigter Lösung hinterliefsen beim Verdampfen 0,0445 Grm. Rückstand.

22,5300 Grm. einer Lösung, die längere Zeit gestanden hatte und die Temperatur von 16° C. zeigte, hinterliefsen 0,0115 Grm. Rückstand.

1 Th. der Substanz löst sich hiernach in 723 Th. kochendem und in etwa 1950 Th. kaltem Wasser. Viel leichter löst sie sich in Ammoniak, Kalilauge, Salzsäure, starker Salpetersäure oder concentrirter Schwefelsäure.

Am leichtesten löst sie sich in Alkalien. Die Lösung in Kali scheidet den Körper, wenn man sie in offenen flachen Gefäfsen lange Zeit an der Luft stehen läfst, in deutlich krystallinischen Blättchen ab, die durch Waschen mit kaltem Wasser von dem meist gleichzeitig auskrystallisirenden doppelt-kohlensaurem Kali sich trennen lassen.

Die Analyse des Körpers, wobei die Verbrennungen mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom vorgenommen wurden, ergab folgende Resultate :

I. 0,3114 Grm. bei 105° getrockneter Substanz gaben 0,4515 Grm. Kohlensäure und 0,0870 Grm. Wasser.

II. 0,3412 Grm. bei 110° getrockneter Substanz einer neuen Bereitung gaben 0,4900 Grm. Kohlensäure und 0,095 Grm. Wasser.

III. 0,2622 Grm. bei 110° getrockneter Substanz gaben 0,3795 Grm. Kohlensäure und 0,0715 Grm. Wasser.

IV. 0,3460 Grm. Substanz gaben 109 CC. Stickstoffgas bei 754 MM. Bar. und 10° C.

V. 0,1025 Grm. Substanz gaben nach der Verbrennung mit Natronkalk 0,5780 Grm. Platinsalmiak.

Aus diesen Analysen berechnet sich, bei Berücksichtigung des aus den Verbindungen abgeleiteten Atomgewichts, die Formel

$$C_{10}H_4N_4O_4,$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{10}	60	39,5	39,5	39,8	39,5	—	—
H_4	4	2,6	3,1	3,1	3,0	—	—
N_4	56	36,8	—			37,4	36,3
O_4	32	21,1	—			—	—
	152	100,0.					

Die Zusammensetzung dieses Körpers ist also mit der von Marcet's Xanthin übereinstimmend. Ich war lange im Zweifel, ob beide Körper isomer oder wirklich identisch seien, glaube aber jetzt, mich für letztere Ansicht entscheiden zu können, wie ich später genauer entwickeln will. Vorläufig will ich, der Kürze halber, den künstlich dargestellten Körper *Xanthin* nennen.

Die Verwandlung des Guanins in Xanthin erklärt sich, wenn wir für den Augenblick von dem Zwischenproduct absehen, durch die Gleichung :

$$\underbrace{C_{10}H_5N_5O_2}_{\text{Guanin}} + O_3 = \underbrace{C_{10}H_4N_4O_4}_{\text{Xanthin.}} + HO + N.$$

Diese Gleichung entspricht derjenigen, durch welche man den Uebergang der Amide in die entsprechenden Säuren, oder von Hippursäure in Benzoglycolsäure durch oxydirende Einwirkungen ausdrücken kann.

Das lufttrockene *Xanthin* verlor beim Erwärmen auf 100° wenig an Gewicht, und veränderte sich hierauf nicht mehr beim Erhitzen auf 150°. In einer Proberöhre über freiem Feuer erhitzt entwickelt es, ohne zu schmelzen, indem es sich schwärzt, weiſse Dämpfe, die sich zu einem krystallinischen Sublimat verdichten, während ein Geruch nach Cyangas und Blausäure sich bemerklich macht. Das Sublimat ist theils leicht flüchtig (kohlensaures Ammoniak), theils verkohlt es beim stärkeren Erhitzen.

Die kalt gesättigte Lösung von Xanthin in Wasser gab mit Sublimatlösung einen weiſsen Niederschlag, mit essigsaurem Kupferoxyd in der Kälte keinen Niederschlag, beim Kochen schieden sich gelbgrüne Flocken ab. Mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht ein gallertartiger Niederschlag, der sich in Ammoniak nicht oder nur sehr schwierig löst. In verdünnter Salpetersäure ist der Silberniederschlag in der Wärme leicht löslich, scheidet sich aber beim Erkalten wieder groſsentheils ab. Die Lösung des Xanthins in Ammoniak giebt mit einer ammoniakalischen Lösung von Chlorcadmium oder Chlorzink weiſse Niederschläge, die in viel Ammoniak sich lösen; mit essigsaurem Bleioxyd erhält man weiſse Flocken, die sich beim Stehen öfters in glänzende Krystallschuppen verwandeln.

Das Xanthin gleicht in seinen Verbindungsverhältnissen dem Guanin und dem Sarkin, doch sind seine basischen Eigenschaften noch schwächer als bei diesen hervortretend.

Ich habe folgende Verbindungen des Xanthins mit Säuren dargestellt.

Schwefelsaures Xanthin. Löst man feuchtes Xanthin in nicht völlig concentrirter Schwefelsäure unter Erwärmen auf, so erhält man eine farblose Lösung, die sich beim Erkalten mit dünnen durchsichtigen Krystallschuppen anfüllt. Bringt man die Krystalle auf poröses Porcellan, so wird die anhängende Schwefelsäure aufgesaugt und es hinterbleibt eine lockere leichte Masse von perlmutterglänzenden Krystallen, die an der Luft sich nicht verändern; beim Waschen mit Wasser werden sie undurchsichtig und hinterlassen schwefelsäurefreies Xanthin, von der Form der ursprünglichen Krystalle. Unter dem Mikroscop erscheinen sie als rhombische Tafeln. Die Analyse des hierbei hinterbleibenden Xanthins habe ich früher (III) angeführt. Es verlor beim Trocknen bei 110° 2,4 pC. Wasser.

Von dem schwefelsauren Salz gaben 0,5245 Grm. durch Fällen mit Barytlösung 0,4690 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 30,6 pC. Schwefelsäure. Die Formel $C_{10}H_4N_4O_4 + 2 (SO_3HO) + 2$ aq. verlangt 29,8 pC. Schwefelsäure.

Salpetersaures Xanthin. Das Xanthin löst sich beim Erwärmen mit mäfsig concentrirter Salpetersäure ohne Gasentwickelung und beim Erkalten oder Verdunsten scheiden sich halbkugelige oder warzenförmige Massen aus, die aus äufserst feinen Kryställchen zusammengesetzt sind. Dieses salpetersaure Salz habe ich immer gelb gefärbt erhalten; es löst sich übrigens in Kali ohne bemerklich gelbe Färbung. Dampft man die Lösung in Salpetersäure kochend ein, so hinterbleibt ein gelber Rückstand, der sich mit Kali gelbroth färbt, welche Farbe beim Erhitzen violettroth wird.

Salzsaures Xanthin. Das fein zertheilte Xanthin löst sich beim Kochen mit starker Salzsäure in reichlicher Menge; beim Erkalten scheidet die Lösung kugelige oder warzen-

förmige Anhäufungen von feinen Krystallen aus, die wenn man sie zerdrückt seidenglänzend sind. Dampft man eine concentrirte Lösung im Wasserbade ein, so überzieht sie sich mit einer Rinde von ähnlichen Krystallen. Unter dem Mikroscop erscheinen die Krystalle als spitze, rhomboëdrische, häufig durchwachsene Blättchen. Um die Löslichkeit des Salzes annähernd zu bestimmen, habe ich die Mutterlauge der Krystalle nach zwölfstündigem Stehen eingedampft und den Rückstand gewogen.

11,04 Grm. Lösung hinterliefsen hierbei 0,0715 Grm. salzsaures Salz; 1 Th. Salz war also in 153 Th. der Flüssigkeit gelöst.

Die compacten Krystalle lösen sich übrigens nur sehr schwierig oder wenigstens langsam in kochendem Wasser auf; zur Analyse löste ich sie in Ammoniak und säuerte hierauf mit Salpetersäure an.

Die lufttrockenen Krystalle verloren nur sehr wenig an Gewicht beim Trocknen bei 110°.

0,6370 Grm. derselben gaben 0,4705 Grm. Chlorsilber.

0,2302 Grm. gaben 0,2690 Grm. Kohlensäure und 0,0620 Grm. Wasser.

Die Zusammensetzung entspricht hiernach der Formel :

$$C_{10}H_4N_4O_4 + HCl.$$

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	60	31,8	31,9
H_5	5	2,7	3,0
N_4	56	—	—
O_4	32	—	—
Cl	35,5	18,8	18,4
	188,5.		

Eine concentrirte und warme Lösung von salzsaurem Xanthin giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag; beim Stehen scheiden sich gelbe nadelförmige Krystalle eines

Platindoppelsalzes aus, das ich jedoch mit warzenförmigen Krystallen von salzsaurem Xanthin gemengt erhielt. Ich fand beim Verbrennen der Mischung beider 17 pC. Platin; nach der Formel $C_{10}H_4N_4O_4 + HCl + PtCl_2$ berechnen sich 27 pC. Platin. Es war daher eine sehr bedeutende Menge salzsaures Salz beigemengt.

Von den Verbindungen des Xanthins mit Basen habe ich folgende untersucht.

Das Xanthin löst sich leicht in Ammoniak; beim Abdampfen entweicht das Ammoniak nahezu vollständig und es hinterbleibt Xanthin in sich leicht abblätternden Häuten. Leichter löst sich das Xanthin in Kalilauge; Essigsäure oder Kohlensäure scheiden es gröfstentheils wieder in Flocken ab. Beim Kochen mit Barytwasser löst sich nur wenig Xanthin auf und die filtrirte Lösung scheidet beim Erkalten Nichts ab. Das Xanthin vereinigt sich hierbei mit Baryt zu einer schwerlöslichen Verbindung.

0,2050 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Xanthin-Baryt gaben 0,1470 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 47,1 pC. Baryt.

Die Formel $C_{10}H_4N_4O_4 + 2\,(BaO, HO)$ verlangt 47,4 pC. Baryt.

Durch Fällen einer Lösung von Xanthin in Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd erhält man einen farblosen gelatinösen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit ammoniakhaltigem Wasser und Trocknen bei 120° analysirt wurde. 0,2820 Grm. desselben gaben beim Verbrennen 0,1580 Grm. Silber oder 56,0 pC.

Die Formel $C_{10}H_4N_4O_4 + 2\,AgO$ verlangt 56,2 pC. Silber.

Von dieser Verbindung wesentlich verschieden ist der Niederschlag, welchen salpetersaures Silberoxyd mit Xanthin in sauren Lösungen hervorbringt. Versetzt man eine Lösung von Xanthin in verdünnter Salpetersäure mit salpetersaurem

Silberoxyd, so entsteht ein flockiger Niederschlag, der sich beim Kochen auflöst und beim Erkalten, um so langsamer, je mehr Salpetersäure vorhanden, sich wieder abscheidet. Bei Gegenwart von verhältnifsmäfsig viel Salpetersäure findet erst nach Verlauf mehrerer Tage eine Abscheidung statt, und in diesem Falle bilden sich deutliche wavellitartige Anhäufungen feiner Nadeln; bei verdünnterer Säure erhält man einen zusammenhängenden, etwa als hautartig zu bezeichnenden Niederschlag, der jedoch unter dem Mikroscop als aus haarfeinen, verwirrten Kryställchen zusammengesetzt erscheint.

Sammelt man den Niederschlag auf dem Filter und wascht ihn mit kaltem Wasser aus, so erleidet er eine Veränderung; das Waschwasser reagirt sehr lange sauer und giebt mit Salzsäure fortwährend eine schwache Opalisirung. Die Zusammensetzung des Niederschlags zeigte sich nach mehr oder weniger langem Waschen wechselnd. Der ursprüngliche Niederschlag schien mir eine Verbindung von Xanthin mit salpetersaurem Silberoxyd zu sein (entsprechend den Verbindungen des Sarkins oder Guanins); der lange gewaschene Niederschlag enthält keine Salpetersäure mehr und wechselnde Mengen von Silber. Die zu den folgenden Analysen verwandten Substanzen wurden bei 110° getrocknet.

I. 0,5896 Grm. Substanz der ersten Darstellung gaben 0,4720 Grm. Kohlensäure, 0,0810 Grm. Wasser und 0,2310 Grm. Silber.

II. 0,5238 Grm. Substanz einer anderen Darstellung gaben 0,5345 Grm. Kohlensäure, 0,0945 Grm. Wasser und 0,1399 Grm. Silber.

III. 0,3365 Grm. Substanz einer dritten Darstellung gaben 0,3365 Grm. Kohlensäure, 0,0640 Grm. Wasser und 0,0952 Grm. Silber.

Die gefundene Zusammensetzung ist hiernach :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	21,8	27,8	27,3
Wasserstoff	1,5	2,0*	2,1
Silber	39,8	26,7	28,3.

Das erste Präparat, welches weniger lange ausgewaschen war, enthält Silber und Kohlenstoff im Aequivalentverhältnifs von nahezu 1 : 10, in den anderen ist das Verhältnifs annähernd 1 : 20.

Die oben beschriebene Silberverbindung unterscheidet sich von dem salpetersauren Silberoxyd-Sarkin sowohl durch ihr Aussehen, als durch ihr Verhalten gegen Wasser. Letzteres ist nämlich leicht auszuwaschen und das Waschwasser reagirt bald nicht mehr sauer und giebt mit Salzsäure keine Trübung. Die Sarkinverbindung ist ferner viel schwieriger löslich in kochender verdünnter Salpetersäure und scheidet sich beim Erkalten rascher ab.

In dem von mir in der Sitzung der Videnskabs-Selskab in Christiania am 11. Juni d. J. gehaltenen Vortrag über die Verwandlung des Guanins mufste ich es unentschieden lassen, ob das Verwandlungsproduct identisch oder isomer mit dem Xanthicoxyd von Marcet, Liebig und Wöhler sei. Durch die Güte des Herrn Professor Langenbeck in Hannover kam ich in Besitz einer freilich sehr kleinen Probe des von Wöhler und Liebig früher untersuchten Urinsteins. Ich konnte mich hierdurch überzeugen, dafs das Xanthin sich in kochender Salzsäure löst und beim Abdampfen einen salzsäurehaltigen Rückstand hinterläfst (sich mit Salzsäure verbindet), dafs die ammoniakalische Lösung des Steins mit Silberlösung einen gelatinösen Niederschlag giebt, der in warmer Salpetersäure gelöst beim Stehen sich wieder in zusammenhängenden Häuten abscheidet.

Da die übrigen von dem Xanthin angegebenen Eigenschaften ohnehin mit den an dem Verwandlungsproduct des

Guanins von mir beobachteten Eigenschaften übereinstimmen, so glaube ich die Identität beider unbedenklich annehmen zu können.

Die Silberverbindung, welche ich, wie schon früher angegeben *), aus dem Menschenharn dargestellt habe, gleicht in ihrem Verhalten sehr der Silberverbindung des Xanthins, und der daraus isolirte organische Stoff stimmte in seinem Verhalten mit dem Xanthin überein.

Ich stellte diese Producte aus dem Harn in folgender Weise dar. Der frische Harn wurde im Wasserbade stark eingeengt und hierauf zur Abscheidung von Phosphorsäure und Harnsäure mit Barytwasser versetzt. Das Filtrat wurde noch weiter eingedampft und zur Krystallisation hingestellt. Die Mutterlauge der Krystalle des Harnstoff-Chlornatriums versetzte ich endlich, nachdem ich sie mit Wasser verdünnt hatte, mit essigsaurem Kupferoxyd und erhitzte zum Kochen. Der hierbei entstehende schmutzig braune Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser in warmer Salpetersäure gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Die beim Erkalten sich abscheidende Silberverbindung wurde mit Wasser gewaschen und durch Auflösen in kochender verdünnter Salpetersäure von einer kleinen Menge von Chlorsilber getrennt; die aus der filtrirten warmen Lösung beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle wurden endlich durch Digeriren mit ammoniakalischer Silberlösung von Salpetersäure befreit, und der ausgewaschene Niederschlag, in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die kochend vom Schwefelsilber abfiltrirte Lösung setzt nach dem Einengen im Wasserbade gelbliche Flocken ab, die sich in ihren Reactionen in jeder Beziehung mit dem von mir

---

*) Siehe diese Annalen CII, 208.

künstlich dargestellten Xanthin übereinstimmend zeigten. Ich besafs nicht genug Substanz, um eine vollständige Analyse mit denselben anzustellen. Eine relative Stickstoffbestimmung ergab das Verhältnifs von 10 C : 4 N (450 Vol. Kohlensäure auf 185 Vol. Stickstoff).

Diese Stickstoffbestimmung führte ich schon früher aus, aber erst nachdem mir die Eigenschaften des Xanthins durch die Untersuchung des künstlich dargestellten Körpers genauer bekannt geworden waren, war ich im Stande, den aus dem Harn dargestellten Körper für identisch mit Xanthin zu erklären.

Bekanntlich hat man schon vor längerer Zeit die Gegenwart des Xanthins in dem Harn angenommen; nach Strahl und Lieberkühn's Versuchen, deren Detail mir unbekannt ist, findet sich in dem Harn des Menschen constant ein Körper, der die Reaction des Xanthins mit Salpetersäure zeigt und in Säuren löslich ist. Da das Xanthin nach den älteren Versuchen in Säuren nicht bemerklich löslich sein soll, so haben viele Chemiker den von Strahl und Lieberkühn beobachteten Körper für Guanin gehalten, welches in der That auch diese Eigenschaften zeigt. Ich mufs jedoch nach dem oben Angeführten den fraglichen Körper aus Menschenharn für identisch mit dem Xanthin erklären.

Bei der Darstellung des Guanins aus Guano fand ich ferner in der ammoniakalischen Lösung, woraus das Guanin niedergeschlagen war, einen mit dem Xanthin in den Reactionen übereinstimmenden Körper, welchen ich jetzt in gröfserer Menge darzustellen und näher zu untersuchen im Begriff bin.

Ich wende mich zur Beschreibung des gelben, aus dem Guanin durch Einwirkung der Salpetersäure entstehenden Products.

Nach den Angaben von Neubauer und Kerner*) soll die Formel desselben $C_{10}H_5N_7O_{12} = C_{10}{H_4 \atop NO_4}\}N_5O_2 + HO, NO_5$ sein, wonach sie es als *salpetersaures Nitroguanin* bezeichnen. Diese Formel ist jedoch nur aus einer einzigen Analyse des gelben Productes abgeleitet, und die Entstehung des Xanthins aus dem Nitroguanin durch reducirende Einflüsse möchte nach ihr schwierig zu erklären sein. Meine Versuche ergaben denn auch eine von der obigen Formel ganz abweichende Zusammensetzung.

Zur Darstellung des Körpers befolgte ich anfangs das von Kerner und Neubauer angewendete Verfahren; ich verdampfte nämlich im Wasserbade die Lösung von Guanin in Salpetersäure wiederholt zur Trockne und erhitzte den trocknen Rückstand längere Zeit. Da es jedoch zeitraubend ist, diefs bis zur völligen Verwandlung des Guanins auszuführen, und die Einwirkung, wie mir schien, besonders in der syrupdicken, stark concentrirten Flüssigkeit vor sich geht, so ziehe ich folgendes Verfahren vor. Man löst Guanin in Salpetersäure von 1,15 bis 1,20 kochend auf und wirft in die warme Lösung allmählig Stückchen von salpetrigsaurem Kali (aus Salpeter durch längeres Erhitzen bereitet). Dieselben lösen sich unter lebhafter Gasentwickelung auf, ohne dafs anfangs Stickstoffoxyd entweicht, und man fährt mit dem Zusatz von salpetrigsaurem Kali so lange fort, bis eine deutliche und starke Entwickelung von rothen Dämpfen sich zeigt. Die Lösung giefst man hierauf in viel kaltes Wasser, wobei sich eine reichliche Menge citrongelber Flocken abscheidet, die auf dem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen werden, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt. Man kann dieselben zur Reinigung in kochendem Wasser

*) Diese Annalen CI, 318.

lösen und erhält beim Erkalten wieder ähnlich aussehende gelbe Flocken. Die Mutterlauge, woraus sich der Körper abgeschieden hat, enthält noch eine bedeutende Menge gelöst, die man durch Einengen der Lösung und theilweise Neutralisation mit kohlensaurem Kali, so dafs nur eine schwache saure Reaction bleibt, gewinnen kann.

Der Körper besitzt im Wesentlichen die von Neubauer und Kerner angegebenen Eigenschaften. Bei der Analyse verschiedener Präparate wurden folgende Resultate erhalten:

1,0960 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 110° 0,0555 Grm. oder 5,1 pC. Wasser.

I. 0,2170 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz gaben bei der Verbrennung in Sauerstoffgas 0,2837 Grm. Kohlensäure und 0,0555 Grm. Wasser.

II. 0,3220 Grm. einer anderen Bereitung gaben ebenso 0,4475 Grm. Kohlensäure und 0,0860 Grm. Wasser.

III. 0,2876 Grm. einer dritten Bereitung gaben ebenso 0,3840 Grm. Kohlensäure und 0,0690 Grm. Wasser.

IV. 0,2463 Grm. einer vierten Bereitung gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali 0,3225 Grm. Kohlensäure und 0,0630 Grm. Wasser.

V. 0,1940 Grm. desselben Präparates nach abermaligem Umkrystallisiren aus Wasser gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,2588 Grm. Kohlensäure und 0,0515 Grm. Wasser.

VI. 0,2826 Grm. desselben Präparates gaben ebenso 0,3779 Grm. Kohlensäure und 0,0804 Grm. Wasser.

VII. 0,2153 Grm. Substanz gaben 72 CC. Stickstoffgas bei 12,5° C. und 768 MM. Bar.

Die qualitative Stickstoffbestimmung ergab folgende Resultate.

Erste Darstellung		Zweite Darstellung	
$CO_2 + N$	N	$CO_2 + N$	N
206	68	159	51
162,5	55	244	81
55	19	172	57

also in allen Fällen das Verhältniſs von C : N nahezu wie 2 : 1.

Berechnet man die Analysen auf 100 Gewichtstheile, so zeigt sich eine nicht unbedeutende Abweichung derselben :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kohlenstoff	35,7	37,9	36,4	35,7	36,3	36,3	—
Wasserstoff	2,8	3,0	2,7	2,8	2,9	3,1	—
Stickstoff	—	—	—	—	—	—	40,0

Es war mir nicht möglich, hieraus eine einfache Formel zu berechnen, und eine sorgfältige Untersuchung zeigte endlich, daſs der gelbe Körper ein Gemenge ist von Xanthin mit einem gelben Nitrokörper, der dem Xanthin in hohem Grade ähnlich ist.

Fällt man die Lösung des Gemenges in warmer Salpetersäure mit salpetersaurem Silberoxyd, so löst sich bei geeigneter Concentration hauptsächlich Xanthin-Silberoxyd, während die gröſste Menge des Nitrokörpers zurückbleibt. Aus dem Filtrat scheiden sich farblose Krystallkugeln neben gefärbten Flocken aus, die sich mechanisch trennen lassen. Zwar gelang es mir nicht, gröſsere Quantitäten in reinem Zustand darzustellen, doch zeigten die Reactionen der farblosen Krystalle, daſs sie die Verbindung von (salpetersaurem) Silberoxyd mit Xanthin sind, welche ich oben beschrieben habe.

Die Analyse des Gemenges ergab einen geringeren Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, dagegen einen gröſseren Gehalt an Stickstoff, als in dem Xanthin vorhanden ist, und es läſst sich hiernach annehmen, daſs der gelbe Körper ein

nitrirtes Product des Xanthins ist. Dagegen bleibt es zweifelhaft, ob die Formel desselben $C_{10}\left.\begin{matrix}H_3\\NO_2\end{matrix}\right\}N_4O_4$ oder $C_{10}\left.\begin{matrix}H_3\\NO_4\end{matrix}\right\}N_4O_4$ ist.

Die Einwirkung der Reductionsmittel auf das Gemenge scheint, gleichgültig welche Formel der Nitrokörper haben mag, darin zu bestehen, dafs das Xanthin unverändert bleibt, während der Nitrokörper wieder in normales Xanthin verwandelt wird. Es ist bekannt, dafs viele Nitrokörper durch Reductionsmittel wieder in den ursprünglichen Körper, aus dem sie entstanden sind, zurück verwandelt werden, wie z. B. Pyroxylin, Nitromannit, Nitroquercit, Nitrotraubensäure u. s. w.

Für die Identität des gelben Zersetzungsproducts, welches man aus Guanin, Xanthin und Sarkin erhält, spricht das gleiche Verhalten desselben gegen Kalilauge und Ammoniak. Was insbesondere den durch Einwirkung rauchender Salpetersäure aus Sarkin entstehenden Körper angeht, so habe ich gefunden, dafs die gelbrothe Lösung desselben in Kali durch Eisenvitriol entfärbt wird, sowie dafs Essigsäure aus der farblosen Lösung einen mit dem Xanthin in den Eigenschaften übereinstimmenden Körper fällt. Ich halte es hiernach für erwiesen, dafs das Sarkin ebenso wie das Guanin in Xanthin verwandelt werden kann.

Meine Ansicht über die theoretische Constitution dieser Körper, sowie Thatsachen über einige weitere Verbindungen und Zersetzungen derselben, welche ich schon theilweise untersucht habe, will ich in einer späteren Abhandlung mittheilen.

Ueber die gegenseitige Katalyse einer Reihe von Oxyden, Superoxyden und Sauerstoffsäuren und die chemisch gegensätzlichen Zustände des in ihnen enthaltenen thätigen Sauerstoffes;

von *C. F. Schönbein* *).

Der völligen Unwissenheit wegen, in welcher wir dermalen noch über die nächste Ursache der sogenannten katalytischen Phänomene uns befinden, wie auch der an Gewifsheit grenzenden Wahrscheinlichkeit halber, dafs aus der Aufhellung dieses Dunkels ein nicht kleiner Gewinn für die theoretische Chemie erwachsen würde, ist meinem Dafürhalten nach das bezeichnete Erscheinungsgebiet der Aufmerksamkeit des chemischen Forschers ganz besonders werth.

Es haben defshalb auch schon seit Jahren vor allen diejenigen chemischen Berührungswirkungen, an welchen der Sauerstoff betheiligt ist, mein Interesse auf das Lebhafteste in Anspruch genommen, und ich hoffe, dafs es mir gelungen sei, durch die Ermittlung einer Reihe neuer Thatsachen einen Theil des bisher so räthselhaften Feldes der chemischen Contactsphänomene dem Verständnifs etwas näher gebracht zu haben.

Vor längerer Zeit schon habe ich es versucht, eine Anzahl den Sauerstoff betreffender katalytischer Erscheinungen auf allotrope Modificationen dieses Elementes zurückzuführen, und ich erlaube mir hier auf die Abhandlung „Ueber den Zusammenhang der katalytischen Phänomene mit der Allotropie“ zu verweisen, welche sich im ersten Hefte

*) Aus d. Verhandl. d. naturf. Gesellsch. in Basel, II. Th., 1. Heft.

der Poggendorff'schen Annalen vom Jahrgang 1857 abgedruckt findet.

Ehe ich jedoch in weitere Erörterungen über diesen Gegenstand eintrete, wird es wohl sachdienlich sein, die von mir in neuester Zeit ermittelten Thatsachen mitzutheilen, von denen ich glaube, dafs sie in naher Beziehung zu der vorliegenden Frage stehen.

Bekanntlich hat schon Thenard beobachtet, dafs das Wasserstoffsuperoxyd die Oxyde der edlen Metalle vollständig reducire, wie es auch dem französischen Chemiker nicht entgangen ist, dafs HO_2 und PbO_2 in Bleioxyd, Wasser und Sauerstoffgas sich umsetzen. Wöhler hat gezeigt, dafs das Gleiche der Fall sei mit HO_2 und MnO_2, und überdiefs noch die in theoretischer Hinsicht so äufserst wichtige Thatsache ermittelt, dafs zur vollständigen gegenseitigen Katalyse dieser beiden Superoxyde von Jedem derselben ein Aequivalent erfordert werde.

Ganz in die gleiche Klasse der chemischen Contactsphänomene gehören nach meinem Ermessen die im Nachstehenden beschriebenen Thatsachen.

Ozonisirter Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd. Wird unter dem Berührungseinflusse des Phosphors atmosphärischer Sauerstoff so stark ozonisirt, dafs ein in ihn gehaltener Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapieres augenblicklich tief schwarzblau sich färbt, und schüttelt man diesen, durch Wasser von jeder Säurespur vorher befreiten Sauerstoff mit Wasserstoffsuperoxyd zusammen, so verschwindet bald im Versuchsgefäfse der so eigenthümliche Ozongeruch, und hat besagter Sauerstoff zu gleicher Zeit auch das Vermögen eingebüfst, das vorher erwähnte Reagenspapier zu bläuen, die Indigotinctur zu zerstören, oder irgendwelche der bekannten Oxydationswirkungen des ozonisirten Sauerstoffes hervorzubringen.

Behandelt man eine gegebene Menge Wasserstoffsuperoxydes mit einer hinreichend grofsen Quantität ozonisirten Sauerstoffes, so wird dasselbe zu HO reducirt, aus welchen Thatsachen erhellt, dafs bei der Einwirkung beider Substanzen auf einander der ozonisirte Sauerstoff in gewöhnlichen übergeführt und auch der im Wasserstoffsuperoxyd enthaltene active Sauerstoff als gewöhnlicher in Freiheit gesetzt wird.

Für Diejenigen, welche diesen Versuch wiederholen wollen, bemerke ich, dafs die vollständige Zersetzung von HO_2 am sichersten und raschesten so erkannt wird, dafs man dem mit ozonisirtem Sauerstoff behandelten Wasserstoffsuperoxyd eine kleine Menge Jodkaliumkleisters beimischt und diesem Gemenge einen Tropfen Eisenvitriollösug zufügt. Bleibt das Ganze ungefärbt, so findet sich in der geprüften Flüssigkeit kein HO_2 mehr vor; denn wäre hiervon auch nur noch die kleinste Spur vorhanden, so würde das Gemenge augenblicklich sich bläuen.

Uebermangansäure und Wasserstoffsuperoxyd. Fügt man zu wässeriger Uebermangansäure oder einer wässerigen Lösung übermangansauren Kali's Wasserstoffsuperoxyd, so trübt sich das Gemisch sofort in Folge der Ausscheidung von Manganoxydhydrat und findet eine lebhafte Entbindung von Sauerstoffgas statt. Bei Anwendung einer hinreichenden Menge von HO_2 auf eine gegebene Quantität der erwähnten colombinrothen Lösungen werden diese gänzlich entfärbt, zum Beweise der Zersetzung aller vorhanden gewesenen Uebermangansäure, und kaum wird es der ausdrücklichen Erwähnung bedürfen, dafs hierbei auch das angewendete Wasserstoffsuperoxyd in Sauerstoffgas und Wasser zerfällt, so dafs also die stattfindende Katalyse eine gegenseitige ist.

Versetzt man die Lösung der Uebermangansäure oder ihres Kalisalzes mit etwas Schwefelsäure oder Salpetersäure,

so reducirt zugefügtes Wasserstoffsuperoxyd die Metallsäure vollständig zu Manganoxydul, welches als Sulfat oder Nitrat in der Flüssigkeit gelöst bleibt, woher es kommt, dafs das anfänglich tiefrothe Gemisch nach kurzer Zeit vollkommen klar und farblos wird.

Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd. Chromsäurelösung mit Wasserstoffsuperoxyd vermischt färbt sich, wie wohl bekannt, anfänglich blau; bald entwickelt sich jedoch aus dem Gemische Sauerstoffgas und geht die Flüssigkeit durch grün in rothgelb über, nun kein Wasserstoffsuperoxyd mehr, sondern nur unveränderte Chromsäure enthaltend; woraus erhellt, dafs unter den erwähnten Umständen das Wasserstoffsuperoxyd allein katalysirt wird und die Chromsäure dadurch keinen Sauerstoffverlust erleidet.

Anders aber verhält sich die Sache bei Anwesenheit von SO_3 und NO_5. Wird mit einer schwefelsäure- oder salpetersäurehaltigen Chromsäurelösung Wasserstoffsuperoxyd vermischt, so färbt sich die Flüssigkeit ebenfalls blau, welche aber bald unter lebhafter Sauerstoffgasentwickelung dauernd grün wird, in Folge des unter diesen Umständen sich bildenden schwefelsauren oder salpetersauren Chromoxydes. Wie also bei Anwesenheit von Schwefelsäure u. s. w. die Uebermangansäure durch Wasserstoffsuperoxyd vollständig zu Manganoxydul reducirt wird, so auch die Chromsäure zu Oxyd, und selbstverständlich zerfällt hierbei auch das Wasserstoffsuperoxyd in Sauerstoff und Wasser.

Bekanntlich können sich unter geeigneten Umständen mehrere metallische Superoxyde als solche mit gewissen Säuren verbinden, wie z. B. diejenigen des Mangans und Bleies mit concentrirter Essigsäure, das Silbersuperoxyd mit kalter Salpetersäure, das Mangansuperoxyd mit kalter und concentrirter Salzsäure, in welchen Lösungen sie sich als äufserst kräftig oxydirende Agentien verhalten, also z. B.

die Indigotinctur mit chlorähnlicher Energie zerstören, eine Reihe von Metallen schon in der Kälte oxydiren, den Jodkaliumkleister bläuen u. s. w. (Man sehe meinen Aufsatz „Ueber die Verbindbarkeit metallischer Superoxyde mit Säuren“ in den Verhandlungen der naturf. Gesellschaft in Basel, erster Theil, Seite 487.)

Alle diese mit Säuren vergesellschafteten Superoxyde lassen sich durch Wasserstoffsuperoxyd auf das Leichteste zu basischen Oxyden reduciren, wie die besagten Superoxyde natürlich ihrerseits auch das Wasserstoffsuperoxyd in Sauerstoff und Wasser zerlegen.

Gelöstes Mangansuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd. Versetzt man das in Essigsäure gelöste tiefbraun gefärbte Mangansuperoxyd mit einer gehörigen Menge Wasserstoffsuperoxydes, so wird das Gemisch bald vollkommen farblos, unter Bildung essigsauren Manganoxydules und lebhafter Entbindung von Sauerstoffgas. Die dunkelbraune Flüssigkeit welche man beim Zusammenbringen kalter concentrirter Salzsäure mit fein gepulvertem Braunstein erhält, entfärbt sich ebenfalls vollständig und rasch beim Vermischen mit einer hinreichenden Menge Wasserstoffsuperoxydes, unter Bildung salzsauren Manganoxydules und Entwicklung von Sauerstoffgas. In gleicher Weise verhält sich die colombinrothe Lösung des schwefelsauren Manganoxydes, welche durch Wasserstoffsuperoxyd unter Entbindung von Sauerstoffgas augenblicklich entfärbt wird, in Folge der unter diesen Umständen stattfindenden Reduction des Manganoxydes zu Manganoxydul.

Gelöstes Bleisuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd. Das reine, mit Essigsäure vergesellschaftete Bleisuperoxyd (siehe die vorhin erwähnte Abhandlung), wie auch die Lösung der Mennige in dieser Säure (ein Gemenge von essigsaurem Bleioxyd und essigsaurem Bleisuperoxyd), setzt sich mit Wasserstoffsuperoxyd rasch in frei werdenden Sauerstoff und

essigsaures Bleioxyd um, wobei selbstverständlich HO_2 in Sauerstoff und Wasser zerlegt wird.

Gelöstes Silbersuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd. Bekannt ist, dafs sowohl das auf electrolytischem Wege, als auch das mittelst freien ozonisirten Sauerstoffes und metallischen Silbers direct gebildete Silbersuperoxyd als solches in kalter Salpetersäure sich löst, damit eine tiefbraun gefärbte Flüssigkeit bildend. Fügt man zu dieser Lösung Wasserstoffsuperoxyd, so entfärbt sie sich rasch, unter lebhafter Entbindung von Sauerstoffgas und Ueberführung der beiden Superoxyde in HO und HgO, welches letztere natürlich mit der vorhandenen Salpetersäure zu Nitrat sich vereinigt.

Gelöstes Eisenoxyd und Wasserstoffsuperoxyd. Die wässerigen Lösungen sämmtlicher Eisenoxydsalze verhalten sich gegen das Wasserstoffsuperoxyd ähnlich der Chromsäure : auch sie katalysiren HO_2, ohne dafs hierbei das Eisenoxyd zu Eisenoxydul reducirt würde, und der einzige zwischen ihnen und der Chromsäure sich zeigende Unterschied besteht in der schwächeren katalysirenden Wirksamkeit der Eisenoxydsalze. Wie aber die Anwesenheit der Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. die gegenseitige Katalyse der Chromsäure und des Wasserstoffsuperoxydes ermöglicht, so vermag auch die Gegenwart des Kaliumeisencyanides in den Eisenoxydsalzlösungen die gegenseitige Katalyse des Eisenoxydes und des Wasserstoffsuperoxydes zu bestimmen.

Bekanntlich bläuen nur die Eisenoxydulsalze, nicht aber die Oxydsalze die Lösung des Kaliumeisencyanides. Giefst man nun in ein Gemisch von gelöstem salpetersaurem, schwefelsaurem oder salzsaurem Eisenoxyd und Kaliumeisencyanid Wasserstoffsuperoxyd, so wird unter Sauerstoffgasentwicklung aus der Flüssigkeit Berlinerblau gefällt, zum Beweise, dafs unter den erwähnten Umständen das Eisenoxydsalz in

ein Oxydulsalz übergeführt wird und folglich Eisenoxyd und Wasserstoffsuperoxyd sich gegenseitig katalysiren.

Gelöstes Kupferoxyd und Wasserstoffsuperoxyd. Die Lösungen der Kupferoxydsalze, z. B. die des Sulfates, Nitrates und Muriates, wirken nicht merklich katalysirend auf das Wasserstoffsuperoxyd ein; fügt man aber zu dem Gemisch einer solchen Lösung und HO_2 Kali, so fällt unter lebhafter Sauerstoffgasentwicklung Kupferoxydulhydrat nieder, das aber bald wieder in Kupferoxydhydrat übergeht. Hieraus erhellt, dafs das Wasserstoffsuperoxyd und das Kupferoxyd in dem Augenblicke seiner Abtrennung von der mit ihm verbundenen Säure sich in Wasser, Kupferoxydul und Sauerstoff umsetzen.

Aus den oben angeführten, wie auch aus den bereits von Thénard ermittelten Thatsachen geht somit hervor, dafs dem Wasserstoffsuperoxyd das Vermögen zukommt, schon bei gewöhnlicher Temperatur aus einer nicht kleinen Anzahl von Verbindungen entweder deren ganzen Sauerstoffgehalt, oder nur einen Theil desselben in Freiheit zu setzen, indem HO_2 dabei selbst die Hälfte seines eigenen Sauerstoffes verliert.

Ganz besondere Beachtung verdient nun die Thatsache, dafs die durch das Wasserstoffsuperoxyd katalysirten Oxyde, Superoxyde und Säuren entweder all ihren Sauerstoff, wie das Silber- oder Goldoxyd, oder nur einen Theil desselben, wie das Bleisuperoxyd oder die Uebermangansäure, im activen Zustande enthalten, wie diefs aus dem ausgezeichneten oxydirenden Vermögen dieser Verbindungen deutlich genug erhellt. Aus dem gleichen Grunde läfst sich das Nämliche auch von der Hälfte des im Wasserstoffsuperoxyd enthaltenen Sauerstoffes sagen.

Eine zweite eben so beachtenswerthe Thatsache ist die, dafs nach meinen Untersuchungen der durch die gegenseitige Katalyse der erwähnten Verbindungen in Freiheit ge-

setzte Sauerstoff durchaus nicht mehr activ ist, sondern ganz so wie der aus den gleichen Verbindungen unter dem Einflusse der Wärme entwickelte, d. h. wie gewöhnlicher Sauerstoff sich verhält.

Hieraus erhellt sonach, dafs das Wasserstoffsuperoxyd auf die Uebermangansäure, Bleisuperoxyd u. s. w., und umgekehrt die Uebermangansäure u. s. w. auf das Wasserstoffsuperoxyd eben so wie die Wärme einwirkt.

Meine eigenen und Marignac's Versuche haben gezeigt, dafs auch der freie ozonisirte Sauerstoff bei erhöhter Temperatur in gewöhnlichen übergeführt wird; es bringt daher obigen Angaben gemäfs HO_2 auf den freien ozonisirten Sauerstoff die gleiche Wirkung hervor, welche die Wärme verursacht, wie umgekehrt besagter Sauerstoff ähnlich der Wärme auch den activen Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxydes in gewöhnlichen oder unthätigen verwandelt.

Man könnte auch sagen, dafs das Wasserstoffsuperoxyd sowohl zum freien ozonisirten, als auch zu dem activen Sauerstoff der Uebermangansäure, des Bleisuperoxydes u. s. w. wie ein oxydirbarer oder reducirender Körper, z. B. also wie die schweflichte Säure sich verhalte, welche bekanntlich den freien ozonisirten Sauerstoff augenblicklich zum Verschwinden bringt, wie auch die Lösungen der Uebermangansäure, des essigsauren Mangansuperoxydes u. s. w. sofort entfärbt, wobei sie sich durch Aufnahme des freien oder gebundenen activen Sauerstoffes zu Schwefelsäure oxydirt. Der Unterschied zwischen SO_2 und HO_2 besteht nur darin, dafs bei Anwendung der schweflichten Säure sowohl der freie ozonisirte, als auch der gebundene active Sauerstoff der Uebermangansäure u. s. w. wieder eine chemische Verbindung eingeht, während durch das Wasserstoffsuperoxyd dieser gleiche Sauerstoff in gewöhnlichen verwandelt und eben dadurch in Freiheit gesetzt wird.

Da bei den besprochenen Katalysen zu gleicher Zeit auch der thätige Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxydes als unthätiger entbunden und nach den von Wöhler erhaltenen Ergebnissen auf ein Aequivalent Mangansuperoxydes ein Aequivalent Wasserstoffsuperoxydes katalysirt wird, so giebt diese Thatsache der Vermuthung Raum, dafs der bei allen gegenseitigen Katalysen entbundene Sauerstoff zur Hälfte aus dem Wasserstoffsuperoxyd, zur Hälfte aus der Uebermangansäure, Bleisuperoxyd u. s. w. stamme, und somit auch, dafs ein Aequivalent freien ozonisirten Sauerstoffes und ein Aequivalent Wasserstoffsuperoxydes in zwei Aequivalente gewöhnlichen Sauerstoffes und ein Aequivalent Wasser sich umsetzen. Vorläufige über diesen Gegenstand von mir angestellte Versuche haben Ergebnisse geliefert, welche der ausgesprochenen Vermuthung nicht widersprechen; ich behalte mir jedoch vor, den fraglichen Punkt später durch genaue Versuche festzustellen, welcher, wie man leicht einsieht, in theoretischer Hinsicht von nicht geringer Bedeutung ist.

Dem Gesagten gemäfs sieht es also so aus, als ob der thätige Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxydes sowohl zum freien ozonisirten, als auch zu dem gebundenen activen Sauerstoff der Uebermangansäure u. s. w. (um die Berzelius'sche electro-chemische Sprache zu reden) wie ein electro-positives Element sich verhalte, und ein Aequivalent desselben mit einem Aequivalente des freien ozonisirten oder des gebundenen activen Sauerstoffes der Metallsäure u. s. w. eine Art von chemischer Verbindung eingehe, um den gewöhnlichen oder unthätigen Sauerstoff zu erzeugen.

Kein Chemiker wird jedoch geneigt sein, anzunehmen, dafs es zwei stofflich verschiedene Sauerstoffarten gebe, aus welchen der gewöhnliche Sauerstoff zusammengesetzt sei, und natürlich bin auch ich weit davon entfernt, eine wie

mir scheint so gänzlich unstatthafte Annahme machen zu wollen. Wohl aber habe ich die Meinung, dafs die erwähnten Fälle der gegenseitigen Katalyse des Wasserstoffsuperoxydes und einer Reihe sauerstoffhaltiger Verbindungen der schon längst von mir gehegten und vor einiger Zeit auch öffentlich ausgesprochenen Vermuthung günstig seien, gemäfs welcher der Sauerstoff fähig ist, in zwei thätigen, wie plus und minus zu einander sich verhaltenden Zuständen zu existiren : als positiv-activer und negativ-activer Sauerstoff, oder symbolisch ausgedrückt als $\overset{\circ}{\oplus}$ und $\overset{\bullet}{\ominus}$ (wofür man auch blofs $\oplus$ und $\ominus$ setzen könnte), oder, wenn man für den durch Electricität oder Phosphor activirten Sauerstoff der Kürze halber den von mir vorgeschlagenen Namen beibehalten will, als Ozon und Antozon. Es würden mit andern Worten diese beiden Zustände so sein, dafs ein Aequivalent der einen Sauerstoffart und ein Aequivalent der andern Art bei ihrem Zusammentreffen zu gewöhnlichem oder unthätigem Sauerstoff sich ausgliche.

Mit der für die theoretische Chemie nicht unwichtigen Frage, ob es zwei solche chemisch-polare thätige Zustände des Sauerstoffes gebe, hängt nach meinem Ermessen das verschiedenartige Verhalten der metallischen Superoxyde zu der Salzsäure und dem Wasserstoffsuperoxyd so innig zusammen, dafs ich nicht anstehe, die Behauptung auszusprechen : die besagte Verschiedenheit sei nichts anderes als der thatsächliche Ausdruck der von mir angenommenen Gegensätzlichkeit oder Polarität der chemisch thätigen Zustände des Sauerstoffes, und ich werde im Nachstehenden den Beweis für die Richtigkeit dieser allerdings höchst ungewöhnlichen Behauptung zu leisten suchen.

Es ist wohl bekannt, dafs die Salzsäure mit den einen metallischen Superoxyden in sogenannte Chlormetalle, freies

Chlor und Wasser, mit den andern ebenfalls in Chlormetalle und Wasserstoffsuperoxyd sich umsetzt.

Die erste Gruppe dieser Sauerstoffverbindungen besteht aus den Superoxyden des Mangans, Bleies, Nickels, Kobaltes, Wismuthes und Silbers, wozu auch noch die Uebermangan-, Chrom- und Vanadsäure gezählt werden dürfen. Zu der andern Gruppe gehören die Superoxyde des Baryums, Strontiums, Calciums und der übrigen alkalischen Metalle.

Die erste Gruppe ist weiter negativ dadurch charakterisirt, dafs kein ihr angehöriges Superoxyd mit irgend einer wasserhaltigen Säure : Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure u. s. w. Wasserstoffsuperoxyd zu erzeugen vermag, und die zweite Gruppe dadurch, dafs keines ihrer Superoxyde unter irgend welchen Umständen aus der Salzsäure oder irgend einem salzsauren Salze Chlor zu entbinden im Stande ist.

Es kommt ferner sämmtlichen Superoxyden der ersten Gruppe das Vermögen zu, das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoff zu zerlegen, wobei sie selbst katalysirt werden, während die Superoxyde der zweiten Gruppe und das Wasserstoffsuperoxyd gleichgültig gegen einander sich verhalten.

Alle Superoxyde der ersten Gruppe bläuen augenblicklich die frisch bereitete geistige Guajaklösung, während die Superoxyde der zweiten Gruppe gleich dem Wasserstoffsuperoxyd diefs nicht nur nicht thun, sondern umgekehrt die durch die Superoxyde der ersten Gruppe gebläuete Guajaktinctur wieder entfärben.

Das Volta'sche oder electromotorische Verhalten der Körper steht bekanntermafsen in engem Zusammenhange mit ihrer chemischen Natur oder bestimmten allotropischen Zuständen. So ist z. B. der freie ozonisirte Sauerstoff eine stark electro-negative Materie, während der gewöhnliche

Sauerstoff in electromotorischer Hinsicht indifferent sich verhält, wie schon daraus erhellt, dafs der erstere das Platin kräftig negativ polarisirt (wie das Chlor), während diefs der gewöhnliche nicht thut. Bekannt ist nun, dafs das electromotorische Verhalten der ersten Superoxydgruppe durchaus demjenigen des freien ozonisirten Sauerstoffes gleicht, während die Superoxyde der zweiten Gruppe gegenüber denen der ersten als electro-positive Substanzen sich verhalten.

Diese so auffallende Verschiedenheit des chemischen und Volta'schen Verhaltens der beiden Superoxydgruppen mufs sicherlich irgend einen Grund haben, und nach meinem Ermessen kann derselbe in nichts Anderem als in der Verschiedenartigkeit der Zustände des in beiden Gruppen enthaltenen activen Sauerstoffes gesucht werden.

Der active Sauerstoff des Baryumsuperoxydes z. B. mufs anders beschaffen sein, als derjenige des Mangansuperoxydes. Oder woher käme es denn sonst, dafs die Salzsäure mit BaO_2 Chlorbaryum und Wasserstoffsuperoxyd erzeugt, mit MnO_2 aber in Chlormangan, freies Chlor und Wasser sich umsetzt? Warum soll der active Sauerstoff des Baryumsuperoxydes der Chlorwasserstoffsäure (um im Sinne der Davy'schen Hypothese zu reden) nicht eben so gut Wasserstoff entziehen können, als diefs der thätige Sauerstoff des Mangansuperoxydes u. s. w. thut? Oder worin läge der Grund, dafs z. B. die wässerige Salpetersäure mit PbO_2 u. s. w. nicht in Bleioxydnitrat und Wasserstoffsuperoxyd sich umsetzte, wie sie diefs doch so leicht mit jedem Superoxyde der zweiten Gruppe thut; warum können das Silbersuperoxyd in Salpetersäure, das Blei- oder Mangansuperoxyd sogar als solche in Essigsäure gelöst sein, ohne dafs sich auch nur eine Spur von Wasserstoffsuperoxyd bildete? Und wefshalb katalysiren die Superoxyde der ersten Gruppe und das Was-

serstoffsuperoxyd sich gegenseitig mit so grofser Energie, und warum bleiben die Superoxyde der zweiten Gruppe und HO_2 gleichgültig gegen einander? Wefshalb bläuen nur die Superoxyde der ersten Gruppe die Guajaktinctur, und warum wird die durch dieselben gebläuete Harzlösung durch diejenigen der zweiten Gruppe wieder entfärbt? Endlich woher der so grofse Unterschied, welcher zwischen dem electromotorischen Verhalten beider Superoxydgruppen sich zeigt?

Diese Fragen scheinen mir ihre Beantwortung einzig und allein in der Annahme zu finden, dafs der thätige Sauerstoff der einen Superoxydgruppe in einem Zustande sich befindet genau entgegengesetzt demjenigen, in welchem der active Sauerstoff der andern Gruppe existirt, in der Annahme also, dafs in den einen Superoxyden positiv-activer, in den andern negativ-activer Sauerstoff vorhanden sei.

Da in der Folge von den beiden Superoxydgruppen noch oft die Rede sein wird, so werde ich der Kürze halber bisweilen die Superoxyde der ersten Gruppe „Ozonide" und diejenigen der zweiten Gruppe „Antozonide" nennen, zu welchen beiden Abtheilungen jedoch, wie sich diefs später zeigen wird, noch andere Sauerstoffverbindungen gehören, als diejenigen, welche man bisher Superoxyde genannt hat.

Aus vielen von mir schon anderwärts angegebenen, der Analogie entnommenen Gründen kann ich nicht umhin, der älteren Theorie gemäfs das Chlor, Brom und Jod für sauerstoffhaltige Verbindungen anzusehen und noch des Weitern anzunehmen, dafs ein Theil des Sauerstoffgehaltes dieser Körper in demjenigen Zustande existire, in welchem der freie ozonisirte, wie auch der in der Uebermangansäure, dem Bleisuperoxyd u. s. w. vorhandene active Sauerstoff sich befindet, dafs also jene für einfach geltenden Stoffe der Gruppe der Ozonide angehören.

Bezeichnen wir, wie oben geschehen, die beiden von mir angenommenen Sauerstoffarten mit $\overset{o}{\oplus}$ und $\overset{o}{\ominus}$, das Wasserstoffsuperoxyd mit HO,$\overset{o}{\oplus}$, das Muriumsuperoxyd (Chlor) mit MuO,$\overset{o}{\ominus}$, somit das Baryumsuperoxyd mit BaO,$\overset{o}{\oplus}$, das Mangansuperoxyd mit MnO,$\overset{o}{\ominus}$ und die Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure) mit MuO, HO, so läſst sich leicht begreifen, warum die Einwirkungsweise dieser Säure auf das Baryumsuperoxyd eine andere als diejenige auf das Mangansuperoxyd ist.

Aus einem uns noch gänzlich unbekannten Grunde kann HO nur mit $\overset{o}{\oplus}$ sich chemisch vergesellschaften, um Dasjenige zu bilden, was wir bis jetzt Wasserstoffsuperoxyd genannt haben, und eben so vermag MuO (die hypothetisch trockene Salzsäure der älteren Chemiker) nur mit $\overset{o}{\ominus}$ sich zu verbinden, um Dasjenige zu erzeugen, was die heutige Chemie mit dem Namen Chlor bezeichnet. Bringen wir nun MuO, HO mit BaO, $\overset{o}{\oplus}$ zusammen, so vereinigt sich MuO mit BaO zu salzsaurem Baryt und HO mit $\overset{o}{\oplus}$ zu Wasserstoffsuperoxyd, gemäſs der Gleichung MuO, HO + BaO, $\overset{o}{\oplus}$ = MuO, BaO + HO, $\overset{o}{\oplus}$.

Lassen wir dagegen die Salzsäure auf MnO + $\overset{o}{\ominus}$ einwirken, so tritt ein Theil von MuO mit MnO zu salzsaurem Manganoxydul, und ein anderer Theil von MuO mit $\overset{o}{\ominus}$ zu Muriumsuperoxyd zusammen, unter Austreten des mit der Salzsäure verbunden gewesenen Wassers, gemäſs der Gleichung 2MuO,HO + MnO,$\overset{o}{\ominus}$ = MuO,MnO + MuO,$\overset{o}{\ominus}$ + 2HO.

Hieraus würde sich überhaupt erklären, warum nur die Superoxyde der ersten Gruppe aus Salzsäure oder salzsauren Salzen Chlor entbinden können, und warum nur die Superoxyde der zweiten Gruppe mit Salzsäure oder andern wasserhaltigen Säuren Wasserstoffsuperoxyd zu bilden vermögen.

Eben so wird durch meine Annahme das verschiedenartige Verhalten der beiden Superoxydgruppen gegen die Guajaktinctur begreiflich. Da nur $\overset{o}{\ominus}$ mit dem Guajakharze die bekannte blaue Verbindung bilden kann, nicht aber $\overset{o}{\oplus}$ oder O, jenes $\overset{o}{\ominus}$ aber meiner Voraussetzung gemäfs nur in den Ozoniden, $\overset{o}{\oplus}$ in den Antozoniden vorhanden ist, so vermögen auch einzig die erstern, wie das freie $\overset{o}{\ominus}$ selbst, das Guajak zu bläuen. Und eben weil die gebläuete Tinctur $\overset{o}{\ominus}$ enthält, mufs sie durch die Antozonide (z. B. durch Wasserstoffsuperoxyd) entfärbt werden, deren $\overset{o}{\oplus}$ mit dem $\overset{o}{\ominus}$ der Harzlösung sich zu O ausgleicht.

Was das verschiedenartige Verhalten der beiden Superoxydgruppen zum Wasserstoffsuperoxyd betrifft, so läfst sich nach meinem Ermessen aus ihm allein schon nicht nur auf die Verschiedenheit, sondern auch auf die chemische Gegensätzlichkeit oder Polarität des in den besagten Gruppen enthaltenen activen Sauerstoffes schliefsen. Ist z. B. das Baryumsuperoxyd = BaO, $\overset{o}{\oplus}$, das Mangansuperoxyd = MnO, $\overset{o}{\ominus}$ und das Wasserstoffsuperoxyd HO, $\overset{o}{\oplus}$, so kann sich nur MnO, $\overset{o}{\ominus}$ und HO, $\overset{o}{\oplus}$ in Manganoxydul, Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff umsetzen, und müssen BaO, $\overset{o}{\oplus}$ und HO, $\overset{o}{\oplus}$ gleichgültig gegen einander bleiben, weil nur $\overset{o}{\oplus}$ und $\overset{o}{\ominus}$, nicht aber $\overset{o}{\oplus}$ und $\overset{o}{\oplus}$ und eben so wenig $\overset{o}{\ominus}$ und $\overset{o}{\ominus}$ zu O sich auszugleichen vermögen.

Aus der Annahme, dafs die Zustände des in den beiden Superoxydgruppen enthaltenen activen Sauerstoffes einander polar entgegengesetzte seien und die gegenseitige Katalyse des Wasserstoffsuperoxydes und der Superoxyde der ersten Gruppe auf einer Ausgleichung oder Aufhebung dieser gegensätzlichen Zustände beruhe, würde aber ganz allgemein folgen, dafs unter geeigneten Umständen jedes Ozonid zu jedem Antozonid gerade so wie das Mangansuperoxyd zu dem Wasserstoffsuperoxyd sich zu verhalten

hätte, d. h. dafs sie sich gegenseitig katalysirten. Und wie man leicht einsieht, würde aus der besagten Annahme noch die weitere Folgerung zu ziehen sein, dafs jedes Ozonid gegen jedes andere Ozonid, wie auch jedes Antozonid gegen jedes andere Antozonid, wie das Wasserstoffsuperoxyd gegen das Baryumsuperoxyd und das Mangansuperoxyd gegen das Bleisuperoxyd sich verhalten, d. h. wirkungslos bleiben sollte.

Sehen wir nun, wie die Sache in der Wirklichkeit sich verhält.

Da mit wenigen Ausnahmen sämmtliche Ozonide und Antozonide feste Körper sind und gemäfs der alten chemischen Regel „corpora non agunt nisi soluta", so steht nicht zu erwarten, dafs ein festes Ozonid auf ein festes Antozonid katalysirend einwirken werde. In der That lehrt auch die Erfahrung, dafs aus einem noch so innigen Gemenge, z. B. von Baryum- und Silbersuperoxyd, keine Spur von Sauerstoff sich entbindet. Schon anders aber verhält sich die Sache bei Anwesenheit von Wasser. Uebergiefst man mit dieser Flüssigkeit das besagte Superoxydgemenge, so tritt eine sehr lebhafte Sauerstoffgasentwickelung ein, wird das Baryumsuperoxyd zu BaO (welches sich im Wasser löst), und das Silbersuperoxyd zu metallischem Silber reducirt. Eben so lebhaft katalysiren sich bei Anwesenheit von Wasser das Baryumsuperoxyd und Silberoxyd, und der Kürze wegen will ich hier ganz im Allgemeinen bemerken, dafs alle die Oxyde, Superoxyde und Säuren, welche das Wasserstoffsuperoxyd zerlegen und dabei selbst all ihren Sauerstoff oder nur einen Theil desselben verlieren, unter Beisein des Wassers auch ganz ähnlich gegen das Baryumsuperoxyd sich verhalten; sie wirken indessen, wie sich diefs des festen Zustandes von BaO_2 halber zum Voraus erwarten läfst, nicht so rasch und energisch katalysirend auf das letztere, als auf das flüssige

Wasserstoffsuperoxyd ein. Silberoxyd und Silbersuperoxyd katalysiren lebhafter als das Bleisuperoxyd, und dieses wiederum lebhafter als das Mangansuperoxyd.

Es ist oben der Thatsache erwähnt worden, dafs das Wasserstoffsuperoxyd den freien ozonisirten Sauerstoff ($\overset{\bullet}{\ominus}$) in gewöhnlichen überführe und umgekehrt dieser ozonisirte Sauerstoff auch den activen Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxydes (HO, $\overset{\bullet}{\oplus}$) in unthätigen verwandle und dadurch in Freiheit setze. Das ganz gleiche Verhalten zu einander zeigen auch das Baryumsuperoxyd (BaO, $\overset{\bullet}{\oplus}$) und der freie ozonisirte Sauerstoff. Schüttelt man möglichst stark ozonisirte Luft mit Baryumsuperoxyd, das in verhältnifsmäfsig viel Wasser zertheilt ist, lebhaft zusammen, so verschwindet beinahe augenblicklich auch die letzte Spur des vorhandenen ozonisirten Sauerstoffes, wie man sich hiervon leicht mittelst feuchtem Jodkaliumstärkepapieres überzeugen kann. Behandelt man eine gegebene Menge von BaO_2 mit hinreichend viel ozonisirter Luft, so wird das Superoxyd in Baryt übergeführt, aus welchen Thatsachen erhellt, dafs der freie ozonisirte Sauerstoff mit dem gebundenen activen Sauerstoff des Baryumsuperoxydes sich gerade so zu gewöhnlichem Sauerstoff ausgleicht, wie er es mit dem thätigen Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxydes thut.

Sind die das Baryumsuperoxyd katalysirenden Ozonide in Säuren gelöst, oder wird ein Gemenge von BaO_2 und einem Ozonid, welches mittelst Wasserstoffsuperoxydes oder durch Erhitzung zur Salzbasis oder zu Metall reducirt werden kann, mit einer Säure übergossen, so findet die gegenseitige Katalyse von BaO_2 und seinem gegensätzlichen Oxyde ungleich rascher und vollständiger statt, als es bei blofser Anwesenheit des Wassers geschieht, wie diefs aus nachstehenden Angaben erhellen wird.

Führt man in die tiefbraune Lösung des Mangansuperoxydes in Essigsäure fein gepulvertes Baryumsuperoxyd ein, so entfärbt sich sofort die Flüssigkeit unter Bildung essigsauren Barytes und Manganoxydules und der lebhaftesten Entwicklung von Sauerstoffgas.

Eben so verhält sich das Baryumsuperoxyd gegen die braune Lösung des Silbersuperoxydes in Salpetersäure, oder gegen das in Essigsäure gelöste Bleisuperoxyd : es entsteht im ersten Falle (wenn nicht zu viel BaO_2 angewendet) Baryt- und Silberoxydnitrat, und im zweiten Baryt- und Bleioxydacetat, natürlich unter lebhafter Entbindung von Sauerstoffgas.

Behandelt man eine verdünnte Lösung reinen salpetersauren Silberoxydes mit Baryumsuperoxyd, so setzt sich das Ganze ziemlich rasch in Barytnitrat, metallisches Silber und gewöhnlichen Sauerstoff um.

Giefst man auf ein inniges Gemenge von Baryumsuperoxyd und Blei- oder Mangansuperoxyd Essigsäure oder verdünnte Salpetersäure, so tritt eine stürmische Entwicklung von Sauerstoffgas ein und bilden sich die Acetate oder Nitrate des Bleioxydes, Manganoxydules und Barytes.

Trägt man in ein Gemisch von verdünnter Salpetersäure und einer Lösung der Uebermangansäure oder des übermangansauren Kali's Baryumsuperoxyd ein, so entfärbt sich die rothe Flüssigkeit sehr rasch, unter Bildung von Baryt- und Manganoxydulnitrat und stürmischer Entbindung von Sauerstoffgas. Führt man in salpetersäurehaltige Chromsäurelösung Baryumsuperoxyd ein, so setzt sich das Ganze rasch in salpetersauren Baryt, salpetersaures Chromoxyd und Sauerstoffgas um.

Fügt man dem Gemische eines gelösten Eisenoxydsalzes und Kaliumeisencyanides Baryumsuperoxyd zu, so wird unter lebhafter Sauerstoffgasentwicklung Berlinerblau gefällt.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dafs das Baryumsuperoxyd ähnlich oder vielmehr gleich dem Wasserstoffsuperoxyd zu den Superoxyden der ersten Gruppe oder zu den Ozoniden im Allgemeinen sich verhält. Freilich könnte man auch annehmen, dafs in allen den vorhin angeführten Fällen sich erst Wasserstoffsuperoxyd bilde und es das letztere sei, welches die beschriebenen katalytischen Wirkungen hervorbringe. Indessen kommt, wie mir scheint, die Sache auf das Gleiche heraus; denn es ist doch immer der im Baryumsuperoxyd enthaltene active Sauerstoff, welcher die besagten Wirkungen verursacht, und es kann defshalb auch gleichgültig sein, ob man diesen Sauerstoff erst vorher noch an das Wasser treten, oder ihn unmittelbar vom Baryumsuperoxyd aus wirken läfst.

Das bisher Gesagte möchte ich jedoch nicht so verstanden wissen, als ob ich der Meinung sei, dafs das $\overset{0}{\oplus}$ der Antozonide zu dem $\overset{0}{\ominus}$ der Ozonide einen absoluten Gegensatz bilde, oder dafs zwischen dem $\overset{0}{\oplus}$ der ersteren oder dem $\overset{0}{\ominus}$ der letzteren gar kein Unterschied bestehe. Es giebt Thatsachen, welche stark vermuthen lassen, dafs alle Zustandsunterschiede des Sauerstoffes nur relative seien, was, wie man leicht einsieht, die Möglichkeit einschlösse, dafs unter gegebenen Umständen und Einflüssen z. B. $\overset{0}{\oplus}$ in $\overset{0}{\ominus}$ sich überführen liefse und noch andere Zustandswandlungen des Sauerstoffes bewerkstelligt würden. Ich werde übrigens diesen theoretisch nicht unwichtigen Gegenstand demnächst in einer eigenen Arbeit behandeln.

Noch mufs schliefslich einiger Thatsachen Erwähnung geschehen, die eigentlich schon früher hätten besprochen werden sollen, welche ich aber absichtlich für sich allein hervorheben wollte, weil ich der Meinung bin, dafs dieselben ganz besonders zu Gunsten der Annahme sprechen, welcher gemäfs der in den beiden Superoxydgruppen vor-

handene active Sauerstoff in zwei einander polar entgegengesetzten Zuständen existirt.

Wenn erfahrungsgemäfs die Salzsäure nur mit den Superoxyden der ersten Gruppe Muriumsuperoxyd (Chlor) und nur mit den Superoxyden der zweiten Gruppe Wasserstoffsuperoxyd zu erzeugen vermag, und dieser Reactionsunterschied in der von mir weiter oben bezeichneten Ursache begründet liegt, so sollten aus einem innigen Gemenge zweier gegensätzlichen Superoxyde durch Salzsäure weder Chlor entwickelt noch Wasserstoffsuperoxyd gebildet, sondern der in beiden Superoxyden enthaltene active Sauerstoff als unthätiger entbunden werden. Dem ist nun wirklich auch so; denn übergiefst man ein möglichst inniges Gemenge, aus fünf Theilen Baryumsuperoxydes und zwei Theilen Mangansuperoxydes bestehend, mit reiner etwas verdünnter Salzsäure, so setzt sich das Ganze rasch in salzsauren Baryt, salzsaures Manganoxydul und frei werdenden gewöhnlichen Sauerstoff um, dem auch keine Spur von Chlor beigemengt ist.

Dieses so auffallende Ergebnifs erklärt sich vollkommen, wenn meiner Annahme gemäfs das Baryumsuperoxyd $= BaO + \dot{\oplus}$, das Mangansuperoxyd $= MnO + \dot{\ominus}$, das Chlor $= MuO + \dot{\ominus}$, das Wasserstoffsuperoxyd $= HO + \dot{\oplus}$ und die Salzsäure $= MuO + HO$ ist. Indem BaO und MnO mit MuO zu salzsaurem Baryt und salzsaurem Manganoxydul sich verbinden, gleicht sich das $\dot{\oplus}$ des einen Superoxydes mit dem $\dot{\ominus}$ des andern Superoxydes zu O aus, und da dieses O als solches weder mit dem HO zu Wasserstoffsuperoxyd, noch mit MuO zu Muriumsuperoxyd sich chemisch zu vergesellschaften fähig ist, so kann auch unter den erwähnten Umständen keines dieser Superoxyde gebildet werden und mufs defshalb der indifferenzirte Sauerstoff aus seinen Verbindungen sich abtrennen*).

*) Vgl. Brodie in Phil. Trans. f. 1850, P. II, 759. *D. R.*

Hieraus ersieht man, dafs unter geeigneten Umständen die Salzsäure auf ein Gemenge gegensätzlicher Superoxyde gerade so wie die Essigsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. einwirkt : jene begünstigt wie diese die gegenseitige Katalyse beider Superoxyde, weil dieselbe mit den aus den letzteren entstehenden Salzbasen sich gerne zu löslichen Muriaten vereinigt.

Ganz so wie die Salzsäure verhält sich die verdünnte, ihr so analoge Bromwasserstoffsäure, welche mit dem vorhin erwähnten Superoxydgemenge Brombaryum und Brommangan bildet, unter stürmischer Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases, dem ebenfalls keine Spur freien Bromes beigemengt ist.

Was die wässerige Jodwasserstoffsäure betrifft, so wirkt sie zwar bei den vorhin erwähnten Säuren ähnlich auf das besagte Gemenge von Superoxyden ein, d. h. setzt sich mit demselben unter Sauerstoffentwicklung in Jodbaryum und Jodmangan um; es kommen jedoch hierbei merkliche Spuren freien Jodes zum Vorschein, wie diefs schon die Färbung der Flüssigkeit zeigt und mittelst des Stärkekleisters aufser Zweifel gestellt wird.

Sind, wie ich dafür halte, Brom, Jod und Chlor Ozonide, d. h. Superoxyde, welche $\overset{o}{\ominus}$ enthalten, so sollten sie auch auf das Wasserstoffsuperoxyd, wie überhaupt auf die Superoxyde der zweiten Gruppe, einen katalysirenden Einflufs ausüben, ähnlich demjenigen, welchen z. B. das Bleisuperoxyd gegen HO_2 äufsert.

Da ich das Verhalten der Salzbildner zu dem Wasserstoffsuperoxyd wie zu den Antozoniden überhaupt in einer besondern Arbeit zu behandeln gedenke, so soll hier nur eines Ergebnisses meiner bisherigen Untersuchungen über diesen Gegenstand erwähnt werden, weil dasselbe in einer nahen Beziehung zu der vorliegenden Frage steht.

Brom und Wasserstoffsuperoxyd. Läfst man in Wasserstoffsuperoxyd ein Tröpfchen reinen Bromes fallen, so bedeckt sich dasselbe mit einer Gasblase, welche bald so grofs wird, dafs sie sich vom Brom ablöst und in der Flüssigkeit aufsteigt; es folgt schnell eine zweite, dritte Blase u. s. w. nach, und dieses am Brom sich entbindende Gas ist nichts anderes als gewöhnlicher Sauerstoff. Schüttelt man den Bromtropfen sofort mit dem Wasserstoffsuperoxyd zusammen, so tritt eine stürmische Sauerstoffgasentwicklung ein, gerade so, als ob man Blei- oder Mangansuperoxyd mit HO_2 in Berührung gesetzt hätte. Das Brom bleibt jedoch nicht als solches in der Flüssigkeit gelöst, wie diefs nach obigen Angaben z. B. die reine, mit Wasserstoffsuperoxyd vermischte Chromsäure thut, welche HO_2 zwar katalysirt, nicht aber selbst katalysirt wird. Hat man zu einer gegebenen Menge Bromes hinreichend viel Wasserstoffsuperoxyd gefügt, so wird eine farblose, sauer schmeckende, das Lackmuspapier stark röthende Flüssigkeit erhalten, welche nicht mehr nach Brom riecht und die mit etwas Chlorwasser versetzt sich augenblicklich braungelb färbt, in Folge des wieder frei gewordenen Bromes. Stellt man den Versuch so an, dafs Wasserstoffsuperoxyd mit einer concentrirten wässerigen Bromlösung vermischt wird, so treten natürlich die gleichen Erscheinungen ein: augenblickliche Entfärbung des Bromwassers, Verschwinden des Bromgeruches, Sauerwerden der Flüssigkeit, Entbindung von Sauerstoffgas, und Wiedergelbwerden der farblosen Flüssigkeit bei Zusatz von Chlor.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dafs bei der Einwirkung des Bromes auf Wasserstoffsuperoxyd Bromwasserstoffsäure entsteht, ein Ergebnifs, das merkwürdig genug ist und welches die heutige Theorie wohl nicht anders als durch die Annahme erklären kann, dafs das Brom dem Wasserstoffsuperoxyd den Wasserstoff entziehe und dadurch den mit

diesem Elemente verbundenen Sauerstoff in Freiheit setze. Bei meinen Ansichten über die Natur des Bromes mufs ich natürlich die besagten Erscheinungen anders deuten : ich leite den entbundenen Sauerstoff theils vom Wasserstoffsuperoxyd, theils vom Bromiumsuperoxyd (Brom) her, und überlasse es dem Ermessen unbefangener Chemiker, zu entscheiden, auf welcher Seite das gröfsere Gewicht der Analogie liege.

Da bekanntlich alle die durch das Brom, Jod und Chlor hervorgebrachten Wirkungen eben so genügend nach der Berthollet'schen als Davy'schen Hypothese sich erklären lassen, so sind es bis jetzt nur Gründe der Analogie, welche den Chemiker bestimmen können, die eine Ansicht für wahrscheinlicher als die andere zu halten. Was mich betrifft, so ist unnöthig, zu wiederholen, dafs ich der ältern Theorie den Vorzug gebe, trotz des etwas bedenklichen Umstandes, dafs die übrige chemische Welt seit nahe einem halben Jahrhundert das Gegentheil thut und denjenigen mitleidig belächelt, welcher an der Richtigkeit der englischen Lehre im Mindesten zu zweifeln wagt.

Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Göttingen;

Abtheilung des Prof. *H. Limpricht.*

---

20. Ueber das Oenanthaceton;

von *v. Uslar* u. *Seekamp.*

Die bis jetzt beobachteten Siedepunkte der Acetone sind in folgender Tabelle zusammengestellt :

		Siedepunkt
Acetaceton	$C_6H_6O_2$	56⁰
Propion	$C_{10}H_{10}O_2$	100
Butyron	$C_{14}H_{14}O_2$	144
Valeron	$C_{18}H_{18}O_2$	166
Capron	$C_{22}H_{22}O_2$	165
Caprylon	$C_{30}H_{30}O_2$	178.

Die drei ersten Acetone zeigen eine constante Siedepunktsdifferenz 22⁰ für C_2H_2 Zusammensetzungsdifferenz; die drei letzten zeigen keine Spur dieser Regelmäfsigkeit, und es ist sehr wahrscheinlich, dafs diese nur im unreinen Zustande untersucht worden sind. Berechnet man für sie den Siedepunkt nach der Annahme 22⁰ Siedepunktsdifferenz für C_2H_2 Zusammensetzungsdifferenz, so sollte das Valeron bei 188⁰ sieden; Ebersbach*) beobachtete den Siedepunkt 164⁰ bis 166⁰. Wahrscheinlich war sein Valeron noch mit einer Substanz von niedrigerem Siedepunkt verunreinigt, welche nicht gerade Valeral zu sein braucht, denn neuere Untersuchungen haben gelehrt, dafs bei der trockenen Destillation fettsaurer Salze aufser dem Aldehyd und Aceton noch andere Producte auftreten. Auch die Analyse des Valerons deutet auf eine Verunreinigung (es sind 0,8 pC. C zu wenig gefunden), und Ebersbach besafs zu wenig der Substanz, um durch öfter wiederholte Destillationen ein reineres Präparat zu gewinnen.

Der Siedepunkt des Caprons müfste 232⁰ sein; Brazier und Gofsleth**) beobachteten 165⁰, obgleich ihr Präparat bei der Analyse mit der Zusammensetzung $C_{22}H_{22}O_2$ genau übereinstimmende Zahlen lieferte. Aus dieser bedeutenden Abweichung des beobachteten Siedepunktes von dem be-

---

*) Diese Annalen CVI, 268.

**) Diese Annalen LXXV, 256.

rechneten, die den genannten Chemikern keineswegs entgangen ist, mufs wieder geschlossen werden, dafs die untersuchte Verbindung nicht der reine Aceton der Capronsäure gewesen ist.

Das Caprylon endlich sollte bei 320° sieden; Guckelberger*) giebt den Siedepunkt 178° für ein Präparat, dessen Zusammensetzung mit der Formel $C_{30}H_{30}O_2$ übereinstimmt. Der hier gefundene niedrige Siedepunkt ist um so auffallender, da das Caprylon eine krystallisirbare, erst bei 40° schmelzende Substanz ist und sich daher leicht reinigen läfst.

Der Aceton der Oenanthsäure ist noch nicht dargestellt. Eine Ermittelung seiner physikalischen Eigenschaften könnte zur Beurtheilung der Frage dienen, ob die beiden benachbarten Acetone, Capron und Caprylon, wirklich die von allen bekannten Regelmäfsigkeiten abweichenden Siedepunkte besitzen, oder die gefundenen Siedepunkte vielmehr auf ein unreines Material deuten. Wir geben die Beschreibung der Darstellung dieses Acetons vom Rohproduct — Ricinusöl — an, da einige dabei gemachte Beobachtungen neu sind.

Das Ricinusöl, dem etwa $^1/_{10}$ Sand beigemischt ist, wird in einer bis zur Hälfte gefüllten Retorte der Destillation unterworfen. Der Zusatz von Sand verhindert das lästige Aufschäumen und Uebersteigen, das immer bei der Destillation des Ricinusöls für sich eintritt, wenn alles Oenanthol übergegangen ist. Das Destillat, unreines Oenanthol, wird mit eingesenktem Thermometer destillirt und der unter 200° siedende Theil mit saurem schwefligsaurem Natron geschüttelt; das nach 24 Stunden abgeschiedene Doppelsalz prefst man ab, zerlegt es durch Destillation mit einer Sodalösung und verwandelt endlich das in der Vorlage auf dem Wasser

*) Diese Annalen LXIX, 201.

schwimmende Oenanthol durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure in Oenanthylsäure. Die Oenanthylsäure wird durch Erwärmen mit Kalkmilch in das Kalksalz übergeführt und das trockene Kalksalz in kleinen Portionen aus Retorten destillirt. Das Destillat besteht aus Oenanthaceton und mehreren öligen Producten, die man durch fractionirte Destillationen trennen mufs; sobald das Thermometer auf etwa 245° gestiegen ist, wechselt man die Vorlage, weil von jetzt an vorzüglich der Oenanthaceton übergeht, der in der Vorlage erstarrt und durch Umkrystallisiren aus Weingeist, Abpressen der Krystalle zwischen Papier und mehrmalige Destillation vollständig gereinigt wird.

Der Oenanthaceton krystallisirt in vollkommen farblosen grofsen Blättern, die bei + 30° schmelzen, bei 29°,5 wieder erstarren, besitzt bei + 30° das spec. Gew. 0,825 und destillirt unverändert bei 264° (abgelesener Siedep. 254°; N = 282°; T — t = 229°).

Bei der Verbrennung lieferten :

0,2115 Grm. 0,613 Grm. Kohlensäure und 0,2505 Grm. Wasser.

Berechnet nach der Formel $C_{26}H_{26}O_2$			Gefunden
C_{26}	156	78,8	79,0
H_{26}	26	13,1	13,1
O_2	16	8,1	
	198	100,0.	

Der gefundene Siedepunkt, 264°, weicht allerdings von dem berechneten, 276°, noch um etwa 12° ab, wenn nach der zu Anfang gemachten Annahme berechnet wird. Nichts desto weniger glauben wir den Schlufs ziehen zu dürfen, dafs das Capron und Caprylon wegen des bedeutend zu niedrigen Siedepunktes noch nicht in reinem Zustande erhalten worden sind.

Worin die Verunreinigungen bestehen, kann natürlich nicht mit Sicherheit angegeben werden. Aber auch bei der Destillation des önanthsauren Kalkes treten Producte auf, die bei weit niedrigerem Siedepunkte eine dem Oenanthaceton sehr ähnliche Zusammensetzung besitzen und nur durch sehr häufige Destillationen zu entfernen sind. Wir geben hier die procentische Zusammensetzung zweier Producte, welche beide ölförmig waren und nach mehreren Destillationen fast vollständig zwischen den angegebenen Graden destillirten :

I. Siedep. 210° bis 225°. 0,229 Grm. lieferten 0,654 Grm. Kohlensäure und 0,261 Grm. Wasser.

II. Siedep. 235° bis 240°. 0,263 Grm. lieferten 0,751 Grm. Kohlensäure und 0,300 Grm. Wasser.

	I.	II.
C	77,9	77,9
H	12,6	13,0.

Vielleicht bestehen diese Verbindungen im Wesentlichen aus :

$C_{24}H_{24}O_2$ (C = 78,2; H = 13,0) u. $C_{22}H_{22}O_2$ (C = 77,6; H = 12,9).

---

21. Ueber einige Producte der trockenen Destillation des buttersauren Kalkes;

von *H. Limpricht.*

In der vorhergehenden Untersuchung sind einige Beobachtungen mitgetheilt, welche andeuten, dafs aufser Aldehyd und Aceton noch andere flüssige und feste Producte bei der trockenen Destillation der fettsauren Salze auftreten. Chancel führte schon in seiner Abhandlung über Butyral und

Butyron an, dafs zugleich mit diesen aus buttersaurem Kalk ein gelbliches, erst bei 225° bis 230° siedendes Oel gewonnen werde, welches keinen Sauerstoff zu enthalten scheine, da Kalium blank darin bleibe. Von einer ähnlichen Flüssigkeit besafs ich etwa 100 Grm.; sie war beim Schütteln des rohen Destillats von buttersaurem Kalk mit saurem schwefligsaurem Alkali, um Butyral und Butyron möglichst zu entfernen, ungelöst geblieben, besafs eine gelbe Farbe und nicht unangenehmen ätherischen Geruch. Durch sehr oft wiederholte fractionirte Destillationen konnten daraus drei Verbindungen in reinem Zustande abgeschieden werden: Butyron, eine bei 180° und eine bei 222° siedende Flüssigkeit. Vielleicht kommen noch andere Verbindungen, deren Siedepunkte zwischen 144° und 222° liegen, darin vor, ich mufste aber von ihrer Isolirung abstehen, weil dazu weit mehr von der Flüssigkeit erforderlich gewesen wäre.

Methyl-Butyron $C_{16}H_{16}O_2$. Farblose, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei 180° siedet und bei 16° das spec. Gew. 0,827 besitzt; sie löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

0,1407 Grm. lieferten 0,388 Grm. Kohlensäure und 0,158 Grm. Wasser.

Berechnet nach der Formel $C_{16}H_{16}O_2$			Gefunden
C_{16}	96	75,0	75,2
H_{16}	16	12,5	12,4
O_2	16	12,5	
	128	100,0.	

Natrium löst sich bei gelindem Erwärmen unter heftiger Wasserstoffentwicklung darin zu einer beim Erkalten fest werdenden Masse auf, die sich beim Vermischen mit Jodäthyl stark erhitzt. Jodphosphor läfst die Verbindung $C_{16}H_{16}O_2$ auch in der Wärme unverändert; nach dem Waschen mit

Wasser wurde bei der Rectification ein jodfreies, der ursprünglichen Verbindung vollkommen gleichendes Destillat gewonnen.

Concentrirte Salpetersäure wirkt energisch ein. Es entsteht eine ölförmige Säure, die nach dem Waschen mit Wasser in das Barytsalz übergeführt wurde. Die Barytbestimmung führte zur Formel des önanthsauren Baryts, dem das Salz auch im äufseren Ansehen glich.

1,066 Grm. lieferten 0,623 Grm. schwefelsauren Baryt.

Oenanthsaurer Baryt $C_{14}H_{18}BaO_4$	Berechnet	Gefunden
Baryum	34,5 pC.	34,2 pC.

Ob aufser Oenanthsäure noch eine andere Säure von der wässerigen Salpetersäure in Lösung gehalten wurde (vielleicht Ameisensäure), konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden.

Butyl-Butyron $C_{22}H_{22}O_2$. Schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, dem Methyl-Butyron ähnlich, aber schwächer riechend, die bei + 12° zu farblosen grofsen Blättern erstarrt, bei 222° siedet und bei 20° das spec. Gew. 0,828 besitzt; sie ist nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich.

0,11 Grm. lieferten 0,313 Grm. Kohlensäure und 0,127 Grm. Wasser.

	Berechnet für die Formel $C_{22}H_{22}O_2$		Gefunden
C_{22}	132	77,6	77,6
H_{22}	22	12,9	12,8
O_2	16	9,5	
	170	100,0.	

Von Salpetersäure wird die Verbindung mit Heftigkeit oxydirt; es entsteht aber nicht eine Säure, sondern, wie ich glaube, zwei Säuren, nämlich Oenanthylsäure und Buttersäure. Es war mir nicht möglich, beide Säuren in vollkommen reinem Zustande zu erhalten, da bei der geringen Menge, welche

ich besafs, nur eine annähernde Trennung der Barytsalze durch Krystallisation möglich war. Bei einer ersten Darstellung wurde nach dem Kochen der Verbindung mit Salpetersäure Wasser zugemischt, das aufschwimmende Oel abgehoben und mit kohlensaurem Baryt und Wasser gekocht; aus der Lösung des Barytsalzes wurden nach einander vier Krystallisationen erhalten, die folgende Mengen schwefelsauren Baryt lieferten :

1) 0,532 Grm. lieferten 0,331 Grm. schwefelsauren Baryt.
2) 0,8265 „ „ 0,532 „ „ „
3) 0,633 „ „ 0,411 „ „ „
4) 0,2745 „ „ 0,178 „ „ „

Bei einer zweiten Darstellung wurde die in Salpetersäure gelöst gebliebene Säure untersucht; die Salpetersäure wurde mit Marmor abgestumpft, die noch schwach saure Flüssigkeit destillirt und das Destillat mit kohlensaurem Baryt gekocht. Die aus der Barytlösung durch Verdunsten gewonnenen drei Krystallisationen des Barytsalzes lieferten nach dem Trocknen bei 150° folgende Mengen schwefelsauren Baryt :

5) 0,252 Grm. lieferten 0,161 Grm. schwefelsauren Baryt.
6) 0,317 „ „ 0,211 „ „ „
7) 0,184 „ „ 0,131 „ „ „

Eine Vergleichung der gefundenen Baryumprocente mit den aus den Formeln des buttersauren und önanthsauren Baryts berechneten zeigt, dafs wahrscheinlich alle Salze Gemenge von önanthsaurem und buttersaurem Baryt waren, und dafs in den ersten Krystallisationen und in der von der Salpetersäure abgehobenen öligen Säure die Oenanthsäure, in den letzten Krystallisationen und in der von der Salpetersäure gelösten Säure die Buttersäure vorherrschend war.

	Oenanthsaurer Baryt $C_{14}H_{13}BaO_4$	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	Buttersaurer Baryt $C_8H_7BaO_4$
Baryum	34,5	36,4	37,7	38,1	38,0	38,7	39,8	41,7	43,8

Die beiden Verbindungen $C_{16}H_{16}O_2$ und $C_{22}H_{22}O_2$ habe ich Methyl-Butyron und Butyl-Butyron genannt, ihre Formeln könnten also $C_{14}H_{13}(C_2H_3)O_2$ und $C_{14}H_{13}(C_8H_9)O_2$ geschrieben werden. Nach dem Verhalten gegen Salpetersäure sind sie vielleicht mit noch gröfserem Rechte als Methyl-Oenanthol und Butyl-Oenanthol zu betrachten, aber gegen beide Anschauungen lassen sich Einwürfe machen, die erst nach einem gründlichen Studium der Acetone zu heben sind. Es ist eben so auffallend, dafs aus einem substituirten Butyron durch Oxydation Oenanthylsäure, als dafs aus einem buttersauren Salze das Radical Oenanthyl entstehen soll. Letzteres wäre vielleicht noch eher anzunehmen, da wir häufig durch Einwirkung höherer Temperatur aus organischen Verbindungen complicirtere mit gröfserem Kohlenstoffgehalt entstehen sehen. Das Methyl-Butyron wäre dann gleich dem Methyl-Oenanthol (sog. Caprylaldehyd) Städeler's, dem es auch im Siedepunkte sehr nahe kommt, von dem es sich aber dadurch unterscheidet, dafs es keine Verbindungen mit sauren schwefligsauren Alkalien eingeht.

Wie auch die Constitution dieser Verbindungen sein mag, aus ihrem Vorhandensein so wie aus mehreren andern Beobachtungen scheint mir zu folgen, dafs bei der Destillation der fettsauren Salze vorzugsweise der Aldehyd und Aceton der Säure auftreten, dann aber noch andere Verbindungen, die z. B. von der Buttersäure abgeleitet folgende Reihe bilden werden :

			Siedepunkt
Butyral	$C_8H_8O_2$		95°
Methyl-Butyral	$C_{10}H_{10}O_2$	$[C_8H_7(C_2H_3)O_2]$	
Aethyl-Butyral	$C_{12}H_{12}O_2$	$[C_8H_7(C_4H_5)O_2]$	
Propyl-Butyral oder Butyron	$C_{14}H_{14}O_2$	$[C_8H_7(C_6H_7)O_2]$	144°
Methyl-Butyron (Methyl-Oenanthol) . .	$C_{16}H_{16}O_2$	$[C_{14}H_{13}(C_2H_3)O_2]$	180°
Aethyl-Butyron (Aethyl-Oenanthol) . .	$C_{18}H_{18}O_2$	$[C_{14}H_{13}(C_4H_5)O_2]$	
Propyl-Butyron (Propyl-Oenanthol . .	$C_{20}H_{20}O_2$	$[C_{14}H_{13}(C_6H_7)O_2]$	
Butyl-Butyron (Butyl-Oenanthyl) . . .	$C_{22}H_{22}O_2$	$[C_{14}H_{13}(C_8H_9)O_2]$	222°

Ueber die Synthese von Kohlenwasserstoffen; nach *M. Berthelot* *).

Nach allgemeineren Betrachtungen darüber, dafs die Richtung der organischen Chemie bisher vorzugsweise eine die Spaltungs- und Zersetzungserscheinungen der organischen Verbindungen verfolgende war, und dafs für die vollständigere Einsicht in die Gesetze, nach welchen die Bildung dieser Verbindungen erfolgt, die Untersuchungen über die Synthese derselben besondere Wichtigkeit haben, beschreibt Berthelot Versuche über die Synthese des Sumpfgases C_2H_4, des Aethylens C_4H_4, des Propylens C_6H_6, des Butylens C_8H_8, des Amylens $C_{10}H_{10}$, des Benzols $C_{12}H_6$ und des Naphtalins $C_{20}H_8$. Für die Fundamentalversuche wendete er, um von Materialien auszugehen welche gewifs von organischen Verbindungen frei seien, Kohlenstoff aus unorganischen Substanzen an (in der Form von Kohlenoxyd z. B., das durch Glühen von kohlensaurem Baryt mit Eisenfeile dargestellt war). Die hauptsächlichsten Resultate, welche Berthelot mittheilt, sind folgende :

I. *Umwandlung sauerstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen in Kohlenwasserstoffe.*

Bei der grofsen Stabilität des Kohlenoxyds und der Kohlensäure ist eine directe Reduction derselben durch Wasserstoffverbindungen unter gleichzeitiger Bildung von Kohlenwasserstoffen nicht wohl auszuführen. Das Kohlenoxyd läfst sich durch solche reducirende Agentien nicht

*) Im Auszug aus Ann. chim. phys. [3] LIII, 69. Eine kurze Anzeige mehrerer Resultate wurde nach einer früheren Mittheilung schon in diesen Annalen C, 122 gegeben.

unter der Hellrothglühhitze zersetzen, also erst bei Temperaturen, bei welchen Kohlenwasserstoffe und organische Verbindungen überhaupt im Allgemeinen nicht mehr bestehen. Zur Umwandlung des Kohlenoxyds in Kohlenwasserstoffe schlug Berthelot defshalb ein indirectes Verfahren ein, unter vorgängiger Umwandlung des Kohlenoxyds in Ameisensäure; bei der Zersetzung des ameisensauren Baryts durch trockene Destillation verbindet sich ein Theil des Kohlenstoffs mit Sauerstoff zu Kohlensäure, eine andere Menge Kohlenstoff aber mit Wasserstoff.

Kohlenoxyd (60 Liter wurden angewendet) wurde durch längeres Erhitzen mit befeuchtetem Kali zu Ameisensäure umgewandelt *), aus dem so entstandenen ameisensauren Kali die Säure gewonnen und ameisensaurer Baryt dargestellt (von letzterem wurden so nahezu 300 Grm. erhalten). Letzterer wurde in einer glasirten Steingutretorte der trockenen Destillation unterworfen; mit der Retorte standen zunächst zwei kalt gehaltene Flaschen in Verbindung, dann eine Gasleitungsröhre, welche in Brom tauchte, über welches Wasser geschichtet war, und in letzterem war eine mit Wasser gefüllte Glocke umgestülpt. Bei allmäliger Erhitzung der Retorte verdichtete sich in den vorgelegten Flaschen Wasser nebst einer geringen Menge empyreumatischer Flüssigkeiten; die sich entwickelnden Gase strichen unter theilweiser Absorption durch das Brom und die nichtabsorbirten wurden über dem Wasser aufgefangen. Nach beendeter Operation enthielt die Retorte kohlensauren Baryt, welchem eine kleine Menge schwarzen amorphen Kohlenstoffs innig beigemengt war. Das vorgeschlagene Brom hinterliefs bei Behandlung mit überschüssiger, mäfsig concentrirter Natronlösung eine neutrale Flüssigkeit von gröfserem spec. Gew.

---

*) Vgl. diese Annalen XCVII, 125.

als das des Wassers. Das über dem Wasser aufgefangene Gas erkannte Berthelot als eine Mischung von Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff und *Sumpfgas*; das Verhältnifs dieser Gase wechselte im Verlauf der Destillation (das gegen die Mitte der Operation aufgefangene Gas enthielt nach Beseitigung der Kohlensäure 10,0 Volumprocente Sumpfgas, 49,5 Kohlenoxyd, 40,0 Wasserstoff, 0,5 Stickstoff). Die bei Behandlung des vorgeschlagenen Broms mit Natronlauge ungelöst bleibende Flüssigkeit ging bei vorsichtiger Destillation gröfstentheils bei etwa 130° über, ein Theil zwischen 130 und 150°, über letzterer Temperatur noch einige Tropfen. Die Vermuthung, diese bromhaltige Substanz möge eine Mischung sein von $C_4H_4Br_2$ und $C_6H_6Br_2$ wurde bestätigt durch Darstellung der in ihr enthaltenen Kohlenwasserstoffe im freien Zustand. Durch längeres Erhitzen der bromhaltigen Substanz mit Kupfer, Wasser und Jodkalium in zugeschmolzenen Röhren auf 275° wurde Gas frei (etwas über $^1/_2$ Liter bei diesem Versuch, wo von 60 Liter Kohlenoxydgas ausgegangen worden war), welches *Aethylen* und *Propylen* nebst (in Folge secundärer Zersetzungen) Aethylwasserstoff und etwas Kohlensäure enthielt; Berthelot fand darin, nach Abzug der geringen Menge Kohlensäure und einer Spur Stickstoff, 76 Volumprocente Aethylengas, 15 Propylengas und 9 Aethylwasserstoff. Als dieses Gas zuerst kurze Zeit mit concentrirter Schwefelsäure, welche das Propylengas augenblicklich absorbirt, dann der Rückstand lange anhaltend mit concentrirter Schwefelsäure zum Zweck der Absorption des Aethylengases und Bildung von Aethylschwefelsäure geschüttelt wurde, entstand letztere wirklich; die zuletzt angewendete Schwefelsäure gab nach dem Verdünnen mit Wasser, Sättigen mit kohlensaurem Baryt, Filtriren und Concentriren des Filtrats Krystalle von äthylschwefelsaurem Baryt.

Ein anderer Versuch wurde in gleicher Weise mit 2 Kilogrm. reinen ameisensauren Baryts angestellt, welche nach vorgängigem Trocknen dieses Salzes in zwei Portionen destillirt wurden. Auch hier bestand der Destillationsrückstand aus kohlensaurem Baryt und schwarzem amorphem Kohlenstoff (98,9 pC. des ersteren auf 1,1 pC. des letzteren). In den vorgelegten leeren Flaschen sammelten sich 50 Grm. Wasser, welches geringe Mengen brenzlicher Substanzen enthielt, und etwa 1,5 Grm. eines schweren empyreumatischen Oels. Das nach dem Durchstreichen durch Brom entweichende Gas war wieder eine Mischung von Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sumpfgas; das Zusammensetzungsverhältnifs wechselte sowohl bei beiden Versuchen, als auch bei demselben Versuch während der Dauer desselben. Eine über Quecksilber aufgefangene Gasprobe ergab 4 Volumprocente Sumpfgas, 37 Kohlenoxyd, 42 Wasserstoff, 16 Kohlensäure nebst 1 Stickstoff; eine andere über Wasser aufgefangene, nach vorgängiger Befreiung von Kohlensäure, 11 Sumpfgas, 39 Kohlenoxyd, 50 Wasserstoff. Die bei dem Durchleiten des sich entwickelnden Gases durch Brom sich bildenden organischen Bromverbindungen wurden wieder mittelst Natronlauge von dem überschüssigen Brom getrennt; bei fractionirter Destillation derselben ging gegen 130° Bromäthylen über, welches in überwiegender Menge vorhanden war, zwischen 145 und 150° Brompropylen in geringerer Menge, zwischen 150 und 190° noch eine kleine Menge flüchtiger Bromverbindungen, und rückständig blieb noch eine Flüssigkeit, die sich über 190° zu zersetzen begann. Die gegen 130° übergegangene Portion gab bei längerem Erhitzen mit Wasser, Kupfer und Jodkalium ein Gas, in welchem Berthelot 84 Volumprocente Aethylen, 4,5 Aethylwasserstoff, 7,0 Kohlenoxyd und 4,5 Wasserstoff fand; das aus der bei 145 bis 150° übergegangenen Portion in

gleicher Weise dargestellte Gas enthielt, nach der Befreiung von Kohlensäure, 55 Volumprocente Propylen, 15 Propylwasserstoff und 30 Wasserstoff. Aus dem ersteren (Aethylen enthaltenden) Gas stellte Berthelot durch Schütteln desselben mit Schwefelsäure Aethylschwefelsäure und äthylschwefelsauren Baryt dar, aus dem letzteren Salz und benzoësaurem Kali benzoësaures Aethyl, aus diesem durch Erhitzen mit Kalilösung Alkohol.

Berthelot beschreibt noch einige, in der Absicht, Sauerstoff- und andere Verbindungen des Kohlenstoffs zu Kohlenwasserstoffen umzuwandeln, unternommene Versuche, welche weniger befriedigende Resultate ergaben. Bei den folgenden Versuchen wurde bei Dunkelrothglühhitze oder nur wenig höherer Temperatur operirt. Kohlenoxydgas giebt bei dem Ueberleiten über ein Gemenge von Kalk und Natronhydrat freien Wasserstoff *), aber keinen durch Brom absorbirbaren Kohlenwasserstoff, und Berthelot läfst es unentschieden, ob eine Spur von Sumpfgas, auf welche die Berechnung seiner eudiometrischen Versuche mit dem entweichenden Gas hinwies, wirklich vorhanden gewesen sei. Bei dem Durchleiten einer Mischung von wasserfreiem Kohlenoxyd- und Ammoniakgas durch eine mit Kupferspähnen gefüllte Glasröhre bildete sich auch kein Kohlenwasserstoff; eben so wenig bei dem Durchleiten jener Mischung durch eine, mit Natrium gefüllte Kupferschiffchen enthaltende Röhre bei allmälig gesteigerter Temperatur (letzterer Versuch gebietet Vorsicht, da das Natrium explosive Eigenschaft annimmt). Als eine Mischung von Kohlensäure und Phosphorwasserstoff durch ein so weit erhitztes Glasrohr geleitet

---

*) Pelouze und Millon (diese Annalen XXXIII, 184) hatten bereits gefunden, dafs bei Einwirkung von Kohlenoxyd auf Barythydrat bei höherer Temperatur Wasserstoff frei wird.

wurde, dafs der gröfsere Theil des Phosphorwasserstoffs unzersetzt blieb, oder durch eine so stark erhitzte Porcellanröhre, dafs der Phosphorwasserstoff gröfstentheils zersetzt wurde, liefs sich weder die Bildung von Kohlenwasserstoffen C_nH_n noch die von Sumpfgas mit Sicherheit darthun, wenn auch das eudiometrische Verhalten des entweichenden Gasgemenges auf die Anwesenheit von etwas Sumpfgas hindeutete; bei Hellrothglühhitze zersetzen sich Kohlensäure und Phosphorwasserstoff unter Bildung von Kohlenoxyd und freiem Wasserstoff. Läfst man eine Mischung von Kohlenoxyd und Phosphorwasserstoff über erhitzten Natronkalk streichen, so entweichen Wasserstoff und Kohlenoxyd nebst etwas Sumpfgas, dessen Bildung bei dieser Reaction Berthelot als mindestens mit grofser Wahrscheinlichkeit dargethan betrachtet. Eine Spur von Sumpfgas scheint sich auch bei Einwirkung einer Mischung von Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff auf Eisen bei höherer Temperatur zu bilden und das entweichende, hauptsächlich aus Kohlenoxyd und freiem Wasserstoff bestehende Gas zu begleiten.

Ein Versuch, ob sich bei Einwirkung von Wasserstoffgas auf Cyangas bei Rothglühhitze Aethylen bilde, ergab ein negatives Resultat. — Als ein aus verdünnter Schwefelsäure und Gufseisen entwickelter Strom von Wasserstoffgas durch 300 Grm. Brom geleitet wurde, bis dieses verflüchtigt war, hinterblieben einige Milligrm. einer krystallinischen Substanz von den Eigenschaften des Bromkohlenstoffs C_4Br_4. Berthelot betrachtet es nach anderen Versuchen, die er mit dem angewendeten Brom anstellte, nicht als wahrscheinlich, dafs der Bromkohlenstoff schon vorher in dem Brom enthalten gewesen sei; aber auch die Bildung einer organischen Kohlenstoffverbindung aus dem Gufseisen betrachtet er nicht als erwiesen. Das aus Gufseisen und verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure entwickelte Wasserstoffgas

enthielt weder Sumpfgas noch Aethylen in nachweisbarer Menge.

II. *Umwandlung des Schwefelkohlenstoffs in Kohlenwasserstoffe.*

Der zu den Versuchen dienende Schwefelkohlenstoff war auf seine Reinheit geprüft durch die Bestimmung des Siedepunkts, durch die Analyse des bei theilweiser Destillation zuerst Uebergehenden und des noch rückständig Bleibenden; endlich noch in der Weise, dafs er zusammen mit trockenen und oxydfreien Metallen in luftleere starke Glasröhren eingeschmolzen sehr stark (auf 300 bis 400° und selbst bis zum Rothglühen) erhitzt wurde, wo Zerlegung des Schwefelkohlenstoffs (vollständige bei Anwendung von Blei, Kupfer, Zinn; theilweise bei Anwendung von Eisen, Zink, Quecksilber) eintrat, ohne dafs Wasserstoff oder ein anderes Gas oder überhaupt eine fremdartige Substanz auftrat. Zur Umwandlung des Schwefelkohlenstoffs in Kohlenwasserstoffe stellte Berthelot zwei Reihen von Versuchen an; in der einen liefs er ein wasserstoffhaltiges Gas einwirken, dessen Bestandtheile auf die beiden Bestandtheile des Schwefelkohlenstoffs Anziehung äufsern; in der anderen liefs er noch ein Metall mitwirken, und da hier kein unzersetzt bleibender Schwefelkohlenstoffdampf sich den gasförmigen Producten beimischte, war die Untersuchung der letzteren einfacher und sicherer.

Schwefelwasserstoff wurde, gereinigt und getrocknet, durch Schwefelkohlenstoff geleitet und mit dem Dampf des letzteren beladen durch eine lange, mit Kupferspähnen gefüllte Glasröhre geleitet, mit welcher eine kleine leere kalt gehaltene Flasche, dann eine mit Lösung von essigsaurem Blei gefüllte Flasche, dann eine Brom und darüber Wasser enthaltende Flasche, dann eine mit ziemlich concentrirter

Natronlauge gefüllte Flasche und zuletzt ein Gasleitungsrohr in Verbindung stand, welches die noch entweichenden Gase über Wasser aufzufangen gestattete. Die mit Kupferspähnen gefüllte Glasröhre wurde vor dem Einleiten der Mischung von Schwefelwasserstoffgas und Schwefelkohlenstoffdampf mit Wasserstoffgas gefüllt, während des Einleitens dieser Mischung stets auf Dunkelrothglühhitze erhalten (eben nur so stark erhitzt, dafs aller Schwefel aus der Gasmischung durch das Kupfer zurückgehalten wurde); die Operation wurde unterbrochen, noch ehe alles Kupfer in der Röhre oberflächlich zu Schwefelkupfer umgewandelt war und ehe Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff unzersetzt hindurchgingen. Das Kupfer in der Röhre war oberflächlich zu Schwefelkupfer geworden und hinterliefs bei dem Lösen in Königswasser amorphen Kohlenstoff. In der vorgelegten leeren Flasche verdichteten sich einige Krystallblättchen von *Naphtalin* und eine Spur empyreumatischen Oels. Das vorgeschlagene Brom hinterliefs bei dem Lösen in Natronlauge eine erhebliche Menge von Brom-*Aethylen*. Das entweichende Gas enthielt *Sumpfgas* und Wasserstoffgas, im Volumverhältnifs 1 : 5 bis 1 : 3.

Ganz ähnliche Resultate wurden erhalten bei dem Ueberleiten einer Mischung von Schwefelwasserstoffgas und Schwefelkohlenstoffdampf über dunkelrothglühendes Eisen (das entweichende Gas enthielt Sumpfgas und Wasserstoffgas im Volumverhältnifs 1 : 3), oder einer Mischung von Phosphorwasserstoffgas und Schwefelkohlenstoffdampf über metallisches Kupfer (das entweichende Gas enthielt Sumpfgas und Wasserstoffgas im Volumverhältnifs 1 : 4). Als eine Mischung von Wasserdampf und Schwefelkohlenstoffdampf über dunkelrothglühendes Eisen geleitet wurde, enthielt nachher das vorgeschlagene Brom eine Spur einer neutralen flüssigen Verbindung; das entweichende Gas ergab nach der Beseiti-

gung von Kohlenoxyd mittelst Kupferchlorürs und Behandlung mit Kali Sumpfgas und Wasserstoffgas im Volumverhältnifs 1 : 15.

Eine gröfsere Menge Aethylen, als bei den vorhergehenden Versuchen, wird gebildet, wenn man der Mischung aus Schwefelwasserstoffgas und Schwefelkohlenstoffdampf bei ihrer Einwirkung auf glühendes Metall noch Kohlenoxyd zusetzt. Als eine wasserfreie Mischung von Schwefelwasserstoff- und Kohlenoxydgas, welche bei dem Durchstreichen durch Schwefelkohlenstoff noch Dämpfe des letzteren aufgenommen hatte, durch eine kupferne, mit Eisenspähnen gefüllte und auf Dunkelrothglühhitze gebrachte Röhre geleitet wurde, bildete sich in dem vorgeschlagenen Brom Bromäthylen, welches wiederum durch Auflösen des überschüssigen Broms in Natronlauge isolirt wurde. Dasselbe ging bei nachheriger Destillation gröfstentheils bei 125 bis 130° über (es blieb ein geringer bromhaltiger Rückstand, anscheinend ein Derivat des Naphtalins); durch Erhitzen mit Wasser, Kupfer und Jodkalium in einer zugeschmolzenen Röhre auf 275° zersetzt, lieferte es bei einer Operation ein Gas, welches 90 Volumprocente Aethylen, 5 Aethylwasserstoff, 2 Kohlensäure und 3 Stickstoff enthielt, bei einer anderen Operation ein Gas, welches 54 Volumprocente Aethylen, 18 Aethylwasserstoff, 19 Kohlensäure und 9 Stickstoff enthielt.

Um das bei diesen Versuchen mit Wasserstoff gemischt erhaltene Sumpfgas rein darzustellen, wurde die Gasmischung mit absolutem Alkohol geschüttelt, aus dem Alkohol das absorbirte Sumpfgas durch Kochen ausgetrieben und nach Beseitigung der Alkoholdämpfe mittelst concentrirter Schwefelsäure eudiometrisch geprüft. 1 Vol. des so erhaltenen Gases gab genau 1 Vol. Kohlensäure unter Verbrauch von 2 Vol. Sauerstoff. — Um den mit dem Brom verbunden gewesenen Kohlenwasserstoff als Aethylen nachzuweisen, wurde derselbe

wieder durch Schütteln des aus der Bromverbindung regenerirten Gases mit concentrirter Schwefelsäure in Aethylschwefelsäure übergeführt, das Barytsalz dieser Säure krystallisirt erhalten, und damit benzoësaures Aethyl dargestellt.

Berthelot theilt noch die Resultate folgender Versuche mit, den Schwefelkohlenstoff in Kohlenwasserstoffe umzuwandeln.

Einwirkung von Wasserstoff und Wasserstoffverbindungen bei beginnender Rothglühhitze auf Schwefelkohlenstoff, ohne Mitwirkung einer anderen Substanz : Wasserstoff wirkt auf Schwefelkohlenstoff nicht bemerklich ein. Arsenwasserstoff, welcher mit Schwefelkohlenstoffdampf gesättigt ist, giebt bei dem Erhitzen etwas Schwefelarsen und Schwefelwasserstoff, ohne merkliche Ausscheidung von Kohle; es scheint sich etwas Sumpfgas zu bilden. Chlorwasserstoff wirkt auf Schwefelkohlenstoff bei Dunkelrothglühhitze so gut wie gar nicht ein. Bei dem Erhitzen von Ammoniakgas und Schwefelkohlenstoffdampf bilden sich, auch bei Gegenwart von Kupfer, keine gasförmigen Kohlenwasserstoffe. Werden Jodwasserstoffgas und Schwefelkohlenstoffdampf durch eine etwas stärker, als zum beginnenden Rothglühen, erhitzte Porcellanröhre geleitet, so werden metallisch-aussehender Kohlenstoff, Jod und Schwefel frei, und neben unzersetztem Schwefelkohlenstoff und Jodwasserstoff entweichen etwas Kohlenoxyd und Kohlensäure (durch die noch im Apparat enthalten gewesene atmosphärische Luft gebildet), freier Wasserstoff, etwas Phosphorwasserstoff (von dem zur Darstellung des Jodwasserstoffs angewendeten Jodphosphor herrührend) und eine geringe Menge gasförmiger Kohlenwasserstoffe (Berthelot betrachtet die Bildung von Sumpfgas hierbei als unzweifelhaft, die von Aethylen als sehr wahrscheinlich; er läſst es unentschieden, ob der Phosphorwasserstoff hierbei mitwirke).

Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf Kohlenstoffsulfoxybromid : Bei mehrmonatlichem Stehen einer Mischung von Brom und Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Wasser bildet sich eine eigenthümliche Verbindung, welche durch Schütteln der Flüssigkeit mit Kalilösung bis zur Entfärbung, Destilliren der hierbei sich abscheidenden schweren, farblosen oder schwach orangefarbenen, eigenthümlich riechenden Flüssigkeit, und Auffangen des zwischen 150 und 200° Uebergehenden für sich erhalten wird. Die auf diese Art erhaltene Substanz enthält Kohlenstoff, Brom, Schwefel und Sauerstoff, keinen Wasserstoff; in concentrirter Natronlauge löst sie sich langsam unter Bildung von schwefelsaurem Natron, Bromnatrium u. a. und eines in rhombischen Tafeln krystallisirenden, aus Natrium, Kohlenstoff, Brom, Schwefel und Sauerstoff zusammengesetzten Salzes. Wird diese Flüssigkeit mit Wasser und Zink auf 250° erhitzt, so werden Wasserstoff, Kohlensäure und eine geringe Menge brennbarer kohlenstoffhaltiger Gase frei; mit Kupfer, Wasser und Jodkalium auf 275° erhitzt giebt sie Kohlensäure, Wasserstoff und Kohlenoxyd; mit Wasser und Jodkalium erhitzt giebt sie Kohlensäure, Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxyd u. a. Bezüglich der Synthese von Kohlenwasserstoffen ergab diese Substanz nicht befriedigende Resultate.

Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs durch Wasserstoff im Entstehungszustand bei 275° : Als Schwefelkohlenstoff mit Zink und Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre während 15 Stunden auf 275° erhitzt und die Röhre dann geöffnet wurde, entwich ein Gas, welches nach Behandlung mit feuchtem schwefelsaurem Kupferoxyd und dann mit Kali im Wesentlichen Wasserstoff mit wenig Sumpfgas enthielt. Als bei einem gleichen Versuch Kali zugesetzt wurde, war das entwickelte Gas reiner Wasserstoff. Kupfer und Wasser wirken auf Schwefelkohlenstoff bei 250° nicht merklich ein. Kupfer, Wasser und Jod-

kalium zerstören bei 20stündigem Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 275° denselben vollständig, unter Bildung von Kohlensäure und Wasserstoff, etwas Schwefelwasserstoff und einer Spur eines brennbaren kohlenstoffhaltigen Gases. Jodkalium, Wasser und Schwefelkohlenstoff gaben bei dem Erhitzen auf 275° nur Schwefelwasserstoff und Kohlensäure.

Berthelot stellte ferner noch Versuche an, das Sumpfgas, für welches er die Möglichkeit der Synthese dargethan, in andere Kohlenwasserstoffe umzuwandeln; es gelang ihm die Ueberführung desselben in *Propylen.* Als er Sumpfgas und Kohlenoxydgas durch eine dunkelrothglühende mit Bimsstein gefüllte Glasröhre leitete, bildete sich in dem Brom, durch welches das entweichende Gas geleitet wurde, eine bei der Behandlung mit Natronlauge ungelöst bleibende Verbindung, welche bei dem Erhitzen mit Kupfer, Wasser und Jodkalium ein Gas lieferte, das er aus 72 Volumprocenten Propylen, 16 Propylwasserstoff, 4 Kohlensäure und 8 Stickstoff zusammengesetzt fand.

III. *Umwandlung der Verbindungen des Kohlenstoffs mit Chlor in Kohlenwasserstoffe.*

Wie Kolbe gezeigt hat, kann der Schwefelkohlenstoff in Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 übergeführt werden, und aus letzterem lassen sich die Verbindungen C_4Cl_4 und C_4Cl_6 so wie auch der s. g. Julin'sche Chlorkohlenstoff darstellen, welcher letztere bisher als C_4Cl_2 betrachtet wurde, nach Berthelot aber wahrscheinlicher $C_{20}Cl_{10}$ ist. Diese Verbindungen des Kohlenstoffs mit Chlor lassen sich zu Kohlenwasserstoffen umwandeln, indem man sie in einem Wasserstoffstrom verdampft und die Mischung von Gas und Dampf durch ein mit Bimsstein gefülltes, zum Dunkelroth- bis Hellrothglühen erhitztes Glasrohr leitet; die aus dem Rohr austretenden Gase wurden durch eine leere kalt gehaltene Flasche, dann durch Wasser, dann durch Brom, dann durch Natronlauge geleitet,

und was dann noch Gasform behielt über Wasser aufgesammelt.

Die Chlorkohlenstoffe C_2Cl_4 und C_4Cl_6 gaben hierbei eine ansehnliche Menge *Aethylen* C_4H_4 und eine gewisse Menge *Sumpfgas* C_2H_4. Julin's Chlorkohlenstoff gab bei der Einwirkung eines Wasserstoffstromes in Hellrothglühhitze eine grofse Menge einer krystallinischen Substanz von den Eigenschaften des *Naphtalins* $C_{20}H_8$.

IV. *Bildung höherer Kohlenwasserstoffe bei Einwirkung der Hitze auf essigsaure und buttersaure Salze.*

Mit dem Nachweis, dafs das Aethylen sich aus seinen Elementen zusammensetzen läfst, ist auch die Möglichkeit gegeben, Essigsäure durch Synthese zu bereiten (nach vorgängiger Ueberführung des Aethylens in Aethylschwefelsäure und dieser in Alkohol). Bei der trockenen Destillation von essigsauren Salzen bilden sich Kohlenwasserstoffe mit einem höheren Gehalt von Kohlenstoffatomen. Wird 1 Th. wasserfreies essigsaures Natron mit 1 Th. Natronkalk gemengt der trockenen Destillation unterworfen und die Producte durch vorgelegte kalt gehaltene Flaschen, dann durch Brom, dann durch Natron, zuletzt unter eine mit Wasser gefüllte Glocke geleitet, so sammelt sich in letzterer nahezu reines *Sumpfgas*; in dem Brom bilden sich die Bromverbindungen von *Aethylen, Propylen, Butylen, Amylen* u. a. Das von dem überschüssigen Brom durch Behandeln mit Natronlauge befreite Gemenge dieser Bromverbindungen ergab bei wiederholter fractionirter Destillation eine geringe Menge einer unter 140° übergehenden Flüssigkeit, einer Mischung von Bromäthylen und Brompropylen; das Meiste ging gegen 145° über und bestand aus Brompropylen; noch wurde erhalten etwas, bei ungefähr 160° übergehendes Brombutylen und eine geringe Menge bei 175 bis 180° übergehenden Bromamylens; rückständig

blieben hier noch Bromverbindungen, die bei 200° nicht ohne Zersetzung zu verflüchtigen waren. Die bis zu 180° übergehenden Bromverbindungen wie die durch Einwirkung von Kupfer, Wasser und Jodkalium bei höherer Temperatur aus ihnen sich entwickelnden Gase wurden von Berthelot ausführlich untersucht.

Unter den Kohlenwasserstoffen C_nH_n, welche sich bei der trockenen Destillation der essigsauren Salze bilden, ist Propylen der vorherrschende. Etwas Propylen scheint sich auch bei dem Erhitzen von Aceton mit concentrirter Schwefelsäure zu bilden.

Dafs sich bei der Zersetzung von Alkohol und von Essigsäure in Rothglühhitze u. a. *Benzol* und *Naphtalin* bilden, hatte Berthelot schon früher*) mitgetheilt. Etwas Benzol läfst sich auch aus Bromoform darstellen, welches seinerseits durch Einwirkung von Brom auf Alkohol und auf Aceton erhalten werden kann; wird Bromoformdampf über dunkelrothglühendes Eisen geleitet, so bildet sich eine kleine Menge Benzol.

Butylen läfst sich indirect durch Synthese darstellen (bei der trockenen Destillation essigsaurer Salze), und in Butylalkohol und dieser zu Buttersäure umwandeln. Auch aus dem, durch Synthese indirect darstellbaren Propylen läfst sich (nach Umwandlung desselben zu Propylschwefelsäure, zu Propylalkohol, zu Cyanpropyl oder Butyronitril) Buttersäure erhalten. Bei der trockenen Destillation von buttersaurem Baryt bilden sich *Sumpfgas* C_2H_4 und ihm homologe Kohlenwasserstoffe, ferner *Aethylen*, *Propylen*, *Butylen*, *Amylen* und wohl noch höhere Glieder der Kohlenwasserstoffreihe C_nH_n. Aethylen, Propylen, Butylen und Amylen bilden sich

*) Diese Annalen LXXXI, 108.

auch bei der Destillation eines Gemenges, das aus 10 Th. Oelsäure und 3 Th. gelöschten Kalks und nachherigen Zusatz von 3 Th. Natron-Kalk dargestellt ist; namentlich reichlich tritt hier Propylen auf, und Berthelot hält diese Darstellung desselben aus der Oelsäure für vortheilhafter, als jedes andere Bereitungsverfahren.

Wird getrockneter Krümelzucker oder besser Rohrzucker mit einem gleichen Gewichte Natronkalk innig gemengt der trockenen Destillation unterworfen, so bilden sich gleichfalls Kohlenwasserstoffe C_nH_n; in dem zum Zurückhalten gasförmiger Destillationsproducte vorgeschlagenen Brom bildeten sich Bromäthylen, Brompropylen und Brombutylen, welche Verbindungen sich isoliren und aus welchen sich die darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe wieder darstellen liefsen.

Berthelot erinnert schliefslich noch, wie die Kohlenwasserstoffe bisher im Allgemeinen in der Art dargestellt wurden, dafs man von höheren organischen Verbindungen ausging und diese zersetzte, und dafs im Gegentheil durch die vorstehenden Versuche ein Aufsteigen von Elementen oder einfacher zusammengesetzten Verbindungen zu Kohlenwasserstoffen, welche eine gröfsere Zahl von Kohlenstoffatomen enthalten, als möglich nachgewiesen ist. Er erinnert noch daran, dafs, wenn für die verschiedenen Kohlenwasserstoffe dargethan ist, dafs sie sich durch Synthese bilden lassen, sich hieran die künstliche Hervorbringung einer grofsen Zahl anderer organischer Verbindungen anknüpft; die Darstellung von Alkoholen z. B., insofern er aus dem Sumpfgas nach seiner Umwandlung in Chlormethyl Holzgeist, aus dem Aethylen und dem Propylen nach ihrer Umwandlung in die entsprechenden Aethersäuren Aethylalkohol und Propylalkohol, aus dem Propylen und höheren Gliedern der Reihe C_nH_n nach ihrer Vereinigung mit Wasserstoffsäuren zu Aetherarten auch

die correspondirenden Alkohole darstellen lehrte, und dafs aus diesen Alkoholen die entsprechenden Säuren und eine grofse Menge anderer Derivate darstellbar sind.

Chemische Untersuchung der Asche der Wurzeln, Blätter, Stengel und Blüthen von Primula farinosa. Ein Beitrag zur Kenntnifs der Vertheilung der mineralischen Substanzen in den verschiedenen Theilen einer Pflanze;

mitgetheilt von *G. C. Wittstein.*

Das Material zu dieser Untersuchung habe ich im Sommer 1853 in der Umgegend von Ansbach gesammelt. Es wurde einer Wiese entnommen, welche von der *Primula farinosa* so dicht bewachsen war, dafs man beim ersten Anblick in Versuchung kam zu vermuthen, sie sei auf derselben angebaut. Sämmtliche Pflanzen hatten sich höchst kräftig entwickelt, meist eine Höhe von 1 Fufs und darüber erreicht und standen gerade in voller Blüthe. Das Ausgraben geschah mit aller Vorsicht, um die Wurzen möglichst unverletzt zu bekommen; die ihnen anhängende Erde entfernte ich zunächst soviel als möglich durch Abklopfen, zu Hause angekommen aber vollständig durch wiederholtes Abwaschen mit destillirtem Wasser. Nachdem hierauf die anhängende Flüssigkeit durch Liegen an der Sonne verdunstet war, trennte ich Wurzeln, Blätter, Stengel (inclus. der Blüthenkelche)

und Blumenkronen von einander, breitete jeden dieser vier Theile separirt auf einem Spansiebe aus und liefs sie an der Luft vollends austrocknen.

Nach Verlauf von 14 Tagen gewogen, betrug

das Gewicht der Wurzeln	310	Gran
„ „ „ Blätter	418	„
„ „ „ Stengel	2040	„
„ „ „ Blumenkronen	580	„
folglich das Gewicht der ganzen lufttr. Pflanzen	3348	Gran.

Um einen gleichmäfsigen Trockenheitsgrad zu erzielen, wurde hierauf jeder der vier Theile durch Schneiden, Stofsen u. s. w., unter sorgfältiger Vermeidung eines Verlustes, gleichmäfsig zerkleinert und kleine Gewichte davon 2 Stunden lang einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt. Die dabei erhaltenen Gewichtsverluste waren der Art, dafs

das Gewicht der Wurzeln nunmehr betrug	263,50	Gran
„ „ „ Blätter „ „	380,00	„
„ „ „ Stengel „ „	1772,50	„
„ „ „ Blumenkronen „ „	522,00	„
folglich das Gewicht d. ganzen Pflanzen bei 100° C.	2938,00	Gran.

Nur diese letzteren Gewichte sind im weiteren Verlaufe der Untersuchung zu Grunde gelegt.

Die Darstellung und Analyse der Aschen ist nicht von mir selbst, sondern von einigen meiner Herren Praktikanten nach der schon vor mehreren Jahren gegebenen Anleitung*), aber unter meiner steten unmittelbaren Aufsicht ausgeführt worden. Herr von Liliencron aus Glückstadt übernahm die Wurzeln, Herr F. Köppen aus Rudolstadt die Blätter, Herr A. Ferrein aus Moskau die Stengel und Herr L. Bley aus Bernburg die Blüthen.

---

*) Vierteljahrsschr. f. pract. Pharm. II, 344; IV, 266.

263,5 Gran *Wurzeln* lieferten 26,50 Gran (= 10,05 pC.) Asche, und diese bestand aus

		Zusammensetzung der Asche in 100 :
Kali	0,556	2,126
Natron	4,652	17,862
Kalk	5,704	21,898
Magnesia . . .	1,060	4,062
Alaunerde . . .	0,442	1,617
Eisenoxyd . . .	0,262	1,050
Manganoxyduloxyd	0,500	1,918
Chlor	0,790	3,026
Schwefelsäure . .	0,596	2,280
Phosphorsäure . .	0,856	3,277
Kieselsäure . . .	6,650	25,534
Kohlensäure . .	4,000	15,350
	26,068	100,000.

380 Gran *Blätter* lieferten 52,75 Gran (= 13,88 pC.) Asche, und diese bestand aus

		Zusammensetzung der Asche in 100 :
Kali	8,982	17,098
Natron	3,892	7,409
Kalk	11,472	21,837
Magnesia . . .	5,492	10,454
Alaunerde . . .	0,502	0,955
Eisenoxyd . . .	0,448	0,853
Chlor	4,896	9,329
Schwefelsäure . .	2,630	5,006
Phosphorsäure . .	1,992	3,783
Kieselsäure . .	4,228	8,048
Kohlensäure . .	8,000	15,228
	52,534	100,000.

Tabelle 3.

Vertheilung der einzelnen Bestandtheile von 100 Theilen Asche der ganzen Pflanze	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Alaunerde	Eisenoxyd	Manganoxydul-oxyd	Chlor	Schwefelsäure	Phosphorsäure	Kieselsäure	Kohlensäure
In den Wurzeln	0,220	1,839	2,256	0,419	0,175	0,103	0,198	0,313	0,236	0,338	2,629	1,582
„ „ Blättern	3,551	1,539	4,536	2,171	0,198	0,177	—	1,935	1,040	0,788	1,671	3,163
„ „ Stengeln	14,544	3,744	9,433	4,366	0,294	0,071	—	4,981	0,715	3,646	2,788	9,981
„ „ Blumenkronen	3,926	0,555	1,713	1,251	0,165	0,078	—	0,759	0,784	1,207	1,550	2,372
Summa	22,241	7,677	17,938	8,207	0,832	0,429	0,198	7,988	2,775	5,979	8,638	17,098

Folgerungen aus vorstehenden Analysen und Zusammenstellungen:

1) Das *Kali* macht beinahe ein Viertel der Asche der ganzen Pflanze aus, ist aber in den einzelnen Theilen der letzteren höchst ungleich vertheilt, denn die Wurzeln enthalten davon nur $^1/_{100}$, die Blätter $^{16}/_{100}$, die Stängel $^{65}/_{100}$ und die Blumenkronen $^{18}/_{100}$.

Auch ist die Asche der Wurzeln an und für sich weitaus am ärmsten an Kali, denn die der Blätter enthält 8mal, die der Stengel 12mal und die der Blumenkronen 13mal mehr Kali.

2) Das *Natron* beträgt ein Dreizehntel der Asche der ganzen Pflanze, und hiervon kommen auf die Wurzeln $^{24}/_{100}$, auf die Blätter $^{20}/_{100}$, auf die Stengel $^{49}/_{100}$, auf die Blumenkronen aber nur $^7/_{100}$.

Am reichsten an Natron ist die Asche der Wurzeln, dann folgt in absteigender Ordnung die der Blätter, Stengel und Blumenkronen, so dafs hier das Natron sich umgekehrt verhält wie das Kali, nur nicht in derselben Progression, denn der Natrongehalt der Asche der Blumenkronen = 1,00 gesetzt, ist der der Stengel = 1,7, der der Blätter = 1,9 und der der Wurzeln = 4,6.

3) Der *Kalk* beträgt etwas über ein Sechstel der Asche der ganzen Pflanze, und hiervon vertheilen sich auf die Wurzeln $^{12}/_{100}$, auf die Blätter $^{25}/_{100}$, auf die Stengel $^{54}/_{100}$ und auf die Blumenkronen $^{9}/_{100}$.

Am reichsten an Kalk ist die Asche der Wurzeln, fast eben so reich daran die Asche der Blätter, dann folgt die der Stengel und die der Blumenkronen. Der Kalkgehalt der Asche der Blumenkronen = 1,00 gesetzt, ist der der Stengel = 1,45, der der Blätter = 1,83 und der der Wurzel gleichfalls = 1,83.

4) Die *Magnesia* beträgt ein Zwölftel der Asche der ganzen Pflanze, und hiervon vertheilen sich auf die Wurzeln $^{5}/_{100}$, auf die Blätter $^{26}/_{100}$, auf die Stengel $^{53}/_{100}$ und auf die Blumenkronen $^{16}/_{100}$.

Am reichsten an Magnesia ist die Asche der Blätter, dann folgt die der Blumenkronen, der Stengel und der Wurzeln. Der Magnesiagehalt der Asche der Wurzeln = 1,00 gesetzt, ist der der Stengel = 1,97, der der Blumenkronen = 2,12 und der der Blätter = 2,57.

5) Die *Alaunerde* beträgt nur ein Hundertzwanzigstel der Asche der ganzen Pflanze, und hiervon vertheilen sich auf die Wurzeln $^{21}/_{100}$, auf die Blätter $^{24}/_{100}$, auf die Stengel $^{35}/_{100}$ und auf die Blumenkronen $^{20}/_{100}$.

Die Asche der Wurzeln ist am reichsten an Alaunerde, dann folgt die der Blumenkronen, der Blätter und Stengel. Der Alaunerdegehalt der Asche der Stengel = 1,00 gesetzt, ist der der Blätter = 1,76, der der Blumenkronen = 2,12 und der der Wurzeln = 3,00.

6) Das *Eisenoxyd* beträgt nur ein Zweihundertdreiunddreifsigstel der Asche der ganzen Pflanze, und hiervon vertheilen sich auf die Wurzeln $^{24}/_{100}$, auf die Blätter $^{41}/_{100}$, auf die Stengel $^{17}/_{100}$ und auf die Blumenkronen $^{18}/_{100}$.

Am reichsten an Eisenoxyd ist die Asche der Wurzel, dann folgt die der Blätter, der Blumenkronen und der Stengel. Der Eisenoxydgehalt der Asche der Stengel = 1,00 gesetzt, ist der der Blumenkronen = 4,11, der der Blätter = 6,51 und der der Wurzeln = 8,01.

7) Das *Mangan* beträgt ein Fünfhunderttel der Asche der ganzen Pflanze, findet sich aber nur in der Wurzel.

Der Gehalt der Asche der Wurzel an Mangan ist fast 2 Procent.

8) Das *Chlor* beträgt fast ein Zwölftel der Asche der ganzen Pflanze, und hiervon vertheilen sich auf die Wurzeln $^{4}/_{100}$, auf die Blätter $^{24}/_{100}$, auf die Stengel $^{62}/_{100}$ und auf die Blumenkronen $^{10}/_{100}$.

Am reichsten an Chlor ist die Asche der Blätter, dann folgt die der Stengel, der Blumenkronen und der Wurzel. Der Chlorgehalt der Asche der Wurzel = 1,00 gesetzt, ist der der Blumenkronen = 1,74, der der Stengel = 3,01 und der der Blätter = 3,08.

9) Die *Schwefelsäure* beträgt ein Sechsunddreifsigstel der Asche der ganzen Pflanze, und hiervon vertheilen sich auf die Wurzeln $^{9}/_{100}$, auf die Blätter $^{37}/_{100}$, auf die Stengel $^{26}/_{100}$ und auf die Blumenkronen $^{28}/_{100}$.

Am reichsten an Schwefelsäure ist die Asche der Blumenkronen, dann folgt die der Blätter, der Wurzeln und der Stengel. Der Schwefelsäuregehalt der Asche der Stengel = 1,00 gesetzt, ist der der Wurzeln = 1,74, der der Blätter = 3,82 und der der Blumenkronen = 4,14.

10) Die *Phosphorsäure* beträgt ein Siebenzehntel der Asche der ganzen Pflanze, und hiervon vertheilen sich auf die Wurzeln $^{6}/_{100}$, auf die Blätter $^{13}/_{100}$, auf die Stengel $^{61}/_{100}$ und auf die Blumenkronen $^{20}/_{100}$.

Am reichsten an Phosphorsäure ist die Asche der Blumenkronen, dann folgt die der Stengel, der Blätter und der Wurzeln. Der Phosphorsäuregehalt der Asche der Wurzeln = 1,00 gesetzt, ist der der Blätter = 1,15, der der Stengel = 2,04 und der der Blumenkronen = 2,56.

11) Die *Kieselsäure* beträgt etwas mehr als ein Zwölftel der Asche der ganzen Pflanze, und hiervon vertheilen sich auf die Wurzeln $^{30}/_{100}$, auf die Blätter $^{20}/_{100}$, auf die Stengel $^{32}/_{100}$ und auf die Blumenkronen $^{18}/_{100}$.

Am reichsten an Kieselsäure ist die Asche der Wurzeln, dann folgt die der Blumenkronen, der Blätter und der Stengel. Der Kieselsäuregehalt der Asche der Stengel = 1,00 gesetzt, ist der der Blätter = 1,57, der der Blumenkronen = 2,11 und der der Wurzeln = 5,00.

12) Die *Kohlensäure* endlich beträgt ein Sechstel der Asche der ganzen Pflanze, und hiervon vertheilen sich auf die Wurzeln $^{9}/_{100}$, auf die Blätter $^{18}/_{100}$, auf die Stengel $^{59}/_{100}$ und auf die Blumenkronen $^{14}/_{100}$.

Am reichsten an Kohlensäure ist die Asche der Stengel, dann folgt die der Blumenkronen, der Wurzeln und der Blätter. Der Kohlensäuregehalt der Asche der Blätter = 1,00 gesetzt, ist der der Wurzeln ebenfalls = 1,00, der der Blumenkronen = 1,08 und der der Stengel = 1,20.

Weitere, namentlich pflanzenphysiologische Schlüsse aus obigen Daten zu ziehen, wäre kaum gerechtfertigt; der Zweck dieser Mittheilungen und Beobachtungen ist in der Ueberschrift angedeutet. Warum ich gerade *Primula farinosa* gewählt habe, bedarf wohl keiner Motivirung; sie ist zu dem gedachten Zwecke eben so gut geeignet, wie eine jede andere wildwachsende perennirende Pflanze. Aber sie allein würde noch nicht zur Aufstellung von pflanzenphysiologischen Gesetzen berechtigen;

dazu sind Hunderte solcher Analysen erforderlich, und mufs das Material dazu nicht blofs aus der Gruppe der perennirenden, sondern auch aus denen der einjährigen, zweijährigen und holzigen Gewächse genommen werden.

München, im Juni 1858.

Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Anilin;

von *A. Matthiessen* *).

Bei der Wiederholung der Versuche von Hunt **) und Hofmann ***) über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Anilin fand ich, dafs dieselbe nicht ganz so vor sich geht, wie es diese Chemiker angeben. Hunt giebt für den Vorgang die Gleichung :

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + NO_3 + HO = C_{12}H_6O_2 + N_2 + 2\,HO.$$

Hofmann giebt an, dafs bei dem Einleiten von Stickoxyd in eine verdünnte Lösung von Anilin in Salpetersäure nicht Phenol, sondern Nitrophenol gebildet wird :

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + NO_3 + NO_5 = C_{12}{}^{H_5}_{NO_4}O_2 + N_2 + 2\,HO.$$

Hier ist das Endresultat der Einwirkung richtig angegeben, aber nicht, dafs zuerst folgende Reaction eintritt :

---

*) Chem. Gaz. 1858, 120.

**) Sill. Am. J. [2] VIII, 372.

***) Diese Annalen LXXV, 356.

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + H_2O_2 + NO_3 = C_{12}H_6O_2 + NH_3 + NO_3,$$

und dafs dann erst $NH_3 + NO_3$ zu $N_2 + 3\ HO$ werden.

Durch die vorhandene freie Salpetersäure wird das Phenol stets zu Nitrophenol umgewandelt. Das Ammoniak wurde in Form des Platindoppelsalzes bestimmt; bei zwei Versuchen wurden im letzteren 43,9 und 44,1 pC. Platin gefunden, während der theoretische Platingehalt = 44,2 pC. ist.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin scheint mithin zuerst nur eine Substitution vor sich zu gehen, und dann erst, bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Ammoniak, Ausscheidung von Stickstoff und Wasser.

Ammoniak wurde erhalten sowohl bei Behandlung von Anilin mit salpetriger Säure, als bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf salzsaures Anilin, oder bei dem Einleiten von Stickoxyd in eine Lösung des salpetersauren Salzes; in der letzteren Weise wurde meistens verfahren. Nach etwa 12stündiger Einwirkung von NO_2 auf eine Lösung des salpetersauren Salzes im Wasserbade wurde die Flüssigkeit von dem Nitrophenol abfiltrirt, mit Zusatz von Kali destillirt, das Destillat zum Ausziehen des Anilins mit Aether behandelt, wiederum unter Vorschlagen von Salzsäure destillirt, der Inhalt der Vorlage eingedampft und das Ammoniak als Platinsalmiak bestimmt.

Diese Resultate veranlafsten mich, die Einwirkung der salpetrigen Säure auf andere organische Basen zu untersuchen, und ich habe bereits aus Aethylanilin eine Base erhalten, welche allem Anschein nach Aethylamin ist. Das salzsaure Salz dieser Base giebt bei dem Erhitzen mit Kali ein alkalisches brennbares Gas, und das Platindoppelsalz gleicht dem des Aethylamins; aber der in dem Platindoppelsalz gefundene Platingehalt stimmt mit dem, der sich für das Doppelsalz des

Aethylamins berechnet, nicht gut überein. Weitere Versuche in gröfserem Mafsstab, mit welchen ich beschäftigt bin, werden zeigen, ob diese Base wirklich Aethylamin ist, oder nicht.

Ueber die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf einige Amide;

von *C. Gerhardt* *).

Benzoylsulfophenylamid **) wird in der Kälte durch Phosphorsuperchlorid nicht angegriffen, aber bei schwacher Erwärmung entwickelt sich reichlich Chlorwasserstoffsäure und zugleich geht Phosphoroxychlorid über, welches sich in einer kalt gehaltenen Vorlage verdichten läfst. Man darf hierbei die Temperatur nicht über 150 bis 160° steigen lassen, weil sonst das bei dieser Einwirkung sich bildende Benzoylsulfophenylamidylchlorür sich unter Bildung von Benzonitril und Sulfophenylchlorür folgender Gleichung entsprechend zersetzt:

$$Cl, N(C_7H_5)(C_6H_5SO_2) = N(C_7H_5) + Cl(C_6H_5SO_2)$$

Benzoylsulfophenylamidylchlorür Benzonitril Sulfophenylchlorür.

War die Temperatur nicht über 150° gestiegen, so wird der, bei dieser Temperatur vollkommen flüssige, Inhalt der

---

*) Ann. ch. phys. [3] LIII, 302. Die letzte, durch den frühen Tod Gerhardt's unterbrochene und unvollendet gebliebene Untersuchung dieses Forschers. Die Formeln sind in Gerhardt's Notation geschrieben (H = 1; O = 16; S = 32; C = 12; N = 14).

**) Vgl. diese Annalen LXXXVII, 301. Ausführlichere Angaben über die in dieser Mittheilung aufgezählten amidartigen Verbindungen veröffentlichten Gerhardt und Chiozza später in den Ann. ch. phys. [3] XLVI, 129. D. R.

Retorte bei dem Erkalten zähflüssig, und wenn man ihn während einiger Zeit in einer Kältemischung stehen läfst, krystallisirt er in schönen Tafeln.

Diese Verbindung raucht an der Luft und brennt mit grüner Flamme; sie riecht stechend; durch Wasser wird sie zu Chlorwasserstoff und Benzoylsulfophenylamid zersetzt.

Mit festem kohlensaurem Ammoniak zusammengerieben wird sie zu einer weifsen, in kaltem Wasser ganz unlöslichen Masse; gleichzeitig bildet sich Chlorammonium, und Kohlensäure entwickelt sich. Die unlösliche Masse ist ein Amid, welches man durch Waschen mit Wasser und Auflösen in siedendem Alkohol reinigt; bei dem Erkalten dieser Lösung scheidet es sich in perlmutterglänzenden Blättchen oder häufiger in sehr spitzen rhombischen Tafeln aus, wobei jedes sich absetzende Blättchen in Regenbogenfarben spielt. Diese Krystalle sind in Ammoniak nur sehr wenig löslich, so dafs ihre alkoholische Auflösung auf Zusatz von Ammoniak gefällt wird; bei dem Erwärmen löst sich nur eine sehr geringe Menge, und sehr bald trübt sich die Flüssigkeit wieder. (Benzoylsulfophenylamid wird durch Ammoniak schon in der Kälte leicht gelöst.) Eine heifs bereitete Lösung des neuen Amids wird auf Zusatz von Salzsäure milchig und giebt einen Niederschlag. (Die durch Behandlung von Benzoylsulfophenylamid mit Ammoniak erhaltene Flüssigkeit wird, wenn erkaltet mit Salzsäure versetzt, nicht getrübt.) Nach den bei der Analyse erhaltenen Zahlen *) ist diese neue Verbindung ein Amid des Benzoylsulfophenylamidyls, $N\begin{cases}H\\H\\N(C_7H_5)(C_6H_5SO_2)\end{cases}$:

---

*) I. Analyse eines aus Chlorür, das nur auf 150° erhitzt gewesen, II. eines aus bei 240° überdestillirtem Chlorür dargestellten Präparates.

	gefunden I.	gefunden II.	berechnet		
Kohlenstoff	59,7	60,0	C_{13}	156	60,00
Wasserstoff	4,5	5,5	H_{12}	12	4,60
Sauerstoff	—	—	O_2	32	12,35
Schwefel	—	—	S	32	12,35
Stickstoff	—	10,3	N_2	28	10,70
				260	100,00.

Die Einwirkungen, bei welchen sich das eben besprochene Chlorür und Amid bilden, lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken :

$$N\left\{\begin{matrix}C_7H_5O\\C_6H_5SO_2\\H\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}N(C_7H_5)(C_6H_5SO_2)\\H\end{matrix}\right.;$$

$$O\left\{\begin{matrix}N(C_7H_5)(C_6H_5SO_2)\\H\end{matrix}\right. + PCl_3Cl_2$$

$$= PCl_3O + ClH + Cl,\ N(C_7H_5)(C_6H_5SO_2);$$

$$Cl, N(C_7H_5)(C_6H_5SO_2) + N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = ClH + N\left\{\begin{matrix}H\\H\\N(C_7H_5)(C_6H_5SO_2)\end{matrix}\right.;$$

$$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\N(C_7H_5)(C_6H_5SO_2)\end{matrix}\right. = N_2\left\{\begin{matrix}(C_7H_5)\\(C_6H_5SO_2).\\H_2\end{matrix}\right.$$

Da das Radical C_7H_5 als mit H_3 äquivalent betrachtet werden kann, liefse sich die Benzoësäure durch die Formel $O\left\{\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right. = O_2\left\{\begin{matrix}C_7H_5\\H\end{matrix}\right.$ und das Benzonitril durch die Formel $N(C_7H_5)$ ausdrücken.

Das Benzoylsulfophenylamid löst sich in heifser Lösung von kohlensaurem Natron unter Entwicklung von Kohlensäure. Wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit siedendem Alkohol ausgezogen, so scheidet sich bei dem Verdunsten der Lösung eine Verbindung in Form dicker kugeliger undurchsichtiger Warzen aus; getrocknet sieht diese Substanz wie Kreide aus. Sie ist löslich in Wasser und die Lösung giebt auf Zusatz von Salzsäure einen reichlichen

Niederschlag weifser krystallinischer Flocken, welche Benzoylsulfophenylamid sind. Die Zusammensetzung jener in Warzen krystallisirenden Verbindung läfst sich ausdrücken durch $N\left\{\begin{matrix}C_7H_5O\\C_6H_5SO_2\\Na\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}N(C_7H_5)(C_6H_5SO_2)\\Na\end{matrix}\right.$; die Verbindung ist *Natriumbenzoylsulfophenylamid (Benzoïlsulfophénylamidate de soude)*. Ein durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wasserfreiem Alkohol gereinigtes Product ergab 8,36 pC. Natrium; nach der Formel $C_{13}H_{10}NSO_3Na$ berechnen sich 8,16 pC.

Das Benzoylsulfophenylamid löst sich bei gelinder Erwärmung in rauchender Schwefelsäure. Wird dann die Lösung mit einigen Tropfen Wasser versetzt, so erstarrt sie zu einer aus Krystallblättchen bestehenden Masse, die sich in heifsem Wasser leicht lösen und bei dem Erkalten wieder abscheiden. Die Lösung der gereinigten Krystalle reagirt stark sauer; sie fällt nicht die Barytsalze und zersetzt kohlensaure Salze rasch. Sättigt man die saure Lösung mit kohlensaurem Baryt und läfst die filtrirte Flüssigkeit verdunsten, so scheiden sich glänzende strahlige Nadeln ab, welche wohl $C_{13}H_{10}NSO_4Ba$ sind *). Die Bestimmung des Baryumgehaltes ergab indessen ein mit dieser Formel nicht in Einklang stehendes Resultat; nach derselben berechnen sich 19,65 pC. Baryum, während 23,5 pC. gefunden wurden.

Auf *Benzanilid* wirkt das Phosphorsuperchlorid in der Kälte nicht ein, aber bei schwachem Erwärmen zeigt sich

---

*) Die Säure dieses Salzes, über welche das oben Wiedergegebene sich angegeben findet, wird als *acide benzoïlsulfophénylamique* bezeichnet. Früher (Ann. ch. phys. [3] XLVI, 147) bezeichneten Gerhardt und Chiozza als *acide sulfophénylbenzoïlamique* die bei Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Benzoylsulfophenylamid $C_{13}H_{11}NSO_3$ entstehende Säure $C_{13}H_{13}NSO_4$. D. R.

lebhafte Einwirkung, wobei Chlorwasserstoff sich entwickelt und Phosphoroxychlorid überdestillirt. Zweckmäfsig wendet man 13 Th. Phosphorsuperchlorid auf 12 Th. Benzanilid an. Das noch vorhandene Phosphorsuperchlorid läfst sich leicht in der Art beseitigen, dafs man das flüssig gewordene Product unter Zusatz eines kleinen Stückes Phosphor erwärmt, wobei Chlorphosphor PCl_3 leicht übergeht.

Man erhält auf diese Art eine zähe Masse, welche aus Benzanilidylchlorür besteht. Dieses färbt die Flamme grün; es raucht an der Luft. Zu Wasser gebracht zersetzt es sich unter starker Wärmeentwicklung; es scheidet sich dabei eine in Wasser unlösliche krystallinische Substanz ab, die sich in Alkohol löst und aus dieser Lösung in schönen, denselben Schmelzpunkt wie Benzanilid besitzenden Blättern auskrystallisirt.

Wird jenes Chlorür in gewöhnlichem Weingeist zertheilt, so tritt Erhitzen bis zum Sieden der Flüssigkeit ein und nachher gesteht diese zu einer krystallinischen Masse (Benzanilid). Wasserfreier Aether löst das Chlorür leicht ohne weiter auf es einzuwirken.

Das Benzanilidylchlorür wird bei dem Erhitzen zersetzt. Ein in es tauchendes Thermometer zeigt während der Destillation des Chlorürs keinen festen Stand; in der Vorlage condensiren sich Benzonitril und eine an der Luft rauchende, das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche vermuthlich Phenylchlorür ist. Die Zersetzung würde dann stattfinden entsprechend der Gleichung :

$$\underset{\text{Benzanilidylchlorür}}{Cl, N(C_7H_5)(C_6H_5)} = \underset{\text{Benzonitril}}{N(C_7H_5)} + \underset{\text{Phenylchlorür.}}{Cl(C_6H_5)}$$

Die Bildung des Benzanilidylchlorürs läfst sich durch folgende Gleichung ausdrücken :

$$N\begin{cases}C_7H_5O\\C_6H_5\\H\end{cases} \text{ oder } O\begin{cases}N(C_7H_5)(C_6H_5)\\H\end{cases} + PCl_5$$

$$= PCl_3O + ClH + Cl, N(C_7H_5)(C_6H_5).$$

Mit Anilin zusammengebracht bildet es eine krystallinische Masse :

$$N\begin{cases}C_6H_5\\H\\H\end{cases} + Cl, N(C_7H_5)(C_6H_5)$$

$$= N\begin{cases}C_6H_5\\N(C_7H_5)(C_6H_5)\\H\end{cases} \text{ oder } N_2\begin{cases}C_7H_5\\(C_6H_5)_2\\H\end{cases} + ClH.$$

Um dieses Product zu erhalten erhitzt man das Chlorür mit überschüssigem Anilin; Chlorwasserstoff entwickelt sich und die Masse wird bald ganz fest. Wendet man im Gegentheil das Chlorür im Ueberschusse an, so tritt der Geruch nach Phenol auf, wenn man die dicke Masse mit siedendem wässerigem Kali behandelt. Die alkalische Lösung giebt bei Zusatz von Salzsäure einen reichlichen Niederschlag, welcher in siedendem Wasser gelöst bei langsamem Erkalten dieser Lösung in langen weifsen Nadeln krystallisirt. Die Lösung dieser Nadeln giebt mit Eisenoxydsalzen dunkelviolette Färbung; die Krystalle zeigen aufserdem den Schmelzpunkt der Salicylsäure und ergaben auch die Zusammensetzung derselben (gefunden 61,27 pC. Kohlenstoff und 4,42 pC. Wasserstoff; berechnet nach $C_7H_6O_3$ 60,87 pC. Kohlenstoff und 4,35 pC. Wasserstoff). Die Bildung der Salicylsäure erklärt sich nach der Gleichung :

$$N_2\begin{cases}C_7H_5\\(C_6H_5)_2\\H\end{cases} + O\begin{cases}K\\H\end{cases} + 4\ O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

$$= 2\ N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} + 2\ O\begin{cases}C_6H_5\\H\end{cases} + O\begin{cases}C_7H_5O_2\\K\end{cases} + 2\ H.$$

Die Zusammensetzung des bei Einwirkung von Anilin auf Benzanilidylchlorür sich bildenden Products, $N_2\begin{cases}(C_7H_5)\\(C_6H_5)_2,\\H\end{cases}$ ergiebt sich aus den Resultaten der Analyse :

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	84,0	C_{19}	228	83,82
Wasserstoff	5,8	H_{16}	16	5,89
Stickstoff	10,2	N_2	28	10,29
	100,0		272	100,00.

Trockenes kohlensaures Ammoniak wirkt mit Heftigkeit auf Benzanilidylchlorür ein. Das feste Product giebt nach dem Waschen mit Wasser bei Behandlung mit siedendem Alkohol eine Lösung, die bei dem Erkalten bräunlichgelbe strahlige Warzen auskrystallisiren läfst. Diese Krystalle werden durch Kalilösung, selbst durch siedende, nur schwierig angegriffen; sie sind das Amid des Benzanilidyls.

Auch das *Sulfophenylamid* wird durch Phosphorsuperchlorid in der Kälte nicht angegriffen; bei dem Erwärmen zeigt sich eine reichliche Entwicklung von Chlorwasserstoff und das Gemenge beginnt zu schmelzen. Durch längeres Erhitzen des Rückstands auf 150°. läfst sich das Phosphoroxychlorid verflüchtigen. Giefst man dann die Flüssigkeit aus der Retorte in ein Glas, so erstarrt sie bei dem Erkalten zu grofsen Prismen.

In Wasser vertheilt zersetzen sich diese Krystalle rasch zu Chlorwasserstoff und sich wieder bildendem Sulfophenylamid. 85procentiger Weingeist wirkt mit solcher Heftigkeit auf sie ein, dafs er sofort ins Kochen geräth. Selbst wasserfreier Aether wirkt auf dieses Chlorür ein, und bei dem Verdunsten der hierbei resultirenden Flüssigkeit hinterbleibt ein Oel, welches selbst nach langer Zeit keine Krystalle bildet.

Trockenes kohlensaures Ammoniak wirkt bei dem Zusammenreiben mit diesem Chlorür sofort auf es ein. Wenn man das Gemenge, nach vorgängigem schwachem Erwärmen, mit Wasser behandelt, so löst es sich unter lebhaftem Aufbrausen in Folge der Entwicklung von Kohlensäure. Das Ammoniaksalz ist leicht löslich in Wasser; durch Verdunsten der Lösung erhält man es in Form glänzender Blättchen.

Durch Salzsäure wird das Amid aus seiner concentrirten ammoniakalischen Lösung in Form eines weifsen krystallinischen Pulvers gefällt. Letzteres ist leicht löslich in siedendem, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, was die Reindarstellung desselben sehr erleichtert. Dieses Amid bildet perlmutterglänzende Blättchen; seine Lösung reagirt stark sauer und zersetzt die kohlensauren Salze. Die Salze, welche es mit den Alkalien bildet, sind alle in Wasser leicht löslich; die mit Baryt und mit Silberoxyd gebildeten Salze sind in Wasser kaum löslich.

Die Einwirkungen, bei welchen sich das Sulfophenylamidylchlorür und das davon sich ableitende Amid bilden, lassen sich ausdrücken durch die Gleichungen :

$$N\left\{\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\H\\H\end{matrix}\right. \text{ oder } O\left\{\begin{matrix}N(C_6H_5SO)H\\H\end{matrix}\right. + PCl_5$$

$$= PCl_3O + ClH + Cl,\ N(C_6H_5SO)H;$$

$$Cl,\ N(C_6H_5SO)H + N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = ClH + N\left\{\begin{matrix}N(C_6H_5SO)H\\H\\H\end{matrix}\right. ;$$

$$N\left\{\begin{matrix}N(C_6H_5SO)H\\H\\H\end{matrix}\right. = N_2\left\{\begin{matrix}C_6H_5SO\\H_3\end{matrix}\right. .$$

Die Analyse des aus dem Sulfophenylamidylchlorür entstehenden Amids ergab folgende Resultate :

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	46,01	C_6	72	46,15
Wasserstoff	5,07	H_8	8	5,12
Schwefel	—	S	32	20,48
Stickstoff	17,90	N_2	28	17,95
Sauerstoff	—	O	16	18,00
			156	100,00.

Diese Untersuchungen geben einen neuen Beweis dafür ab, dafs die chemischen Formeln nur Beziehungen ausdrücken. Eine und dieselbe Substanz kann in der That durch verschiedene Formeln ausgedrückt werden, je nach ihrem Verhalten bei den verschiedenen Einwirkungen, welchen man sie unterwirft. So lassen sich die Formeln der Amide ebensowohl entsprechend dem Typus Ammoniak als entsprechend dem Typus Wasser schreiben. Als dem Typus Ammoniak zugehörige Verbindungen hat man die Amide zu betrachten nach ihrer Bildungsweise und nach der Art der Zersetzung, welche Alkalien auf sie ausüben; wie Verbindungen vom Typus Wasser verhalten sie sich bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid, nach der Art wie sie auf kohlensaure Salze einwirken und danach, dafs sie mit rauchender Schwefelsäure gepaarte Säuren bilden.

Die den Amiden entsprechenden Chlorüre, welche hier untersucht wurden, lassen sich leider nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande darstellen; sie verändern sich bei Berührung mit der Luft, krystallisiren nur schwierig und werden bei der Destillation grofsentheils zersetzt. Wenn es indessen auch nicht möglich war, diese Verbindungen in einem für die Analyse genügend reinen Zustande zu erhalten, so ist ihre Existenz doch durch die der von ihnen sich ableitenden Amide als erwiesen zu betrachten; die letzteren

Verbindungen lassen sich alle leicht darstellen, krystallisiren deutlich und lassen sich mit grofser Leichtigkeit rein erhalten.

Umwandlung des Aldehyds zu Acetal; von *A. Wurtz* und *Frapolli* *).

In einer früheren Mittheilung **) hatte der Eine von uns die Entdeckung einer von dem Aldehyd sich ableitenden, bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf die letztere Substanz sich bildenden organischen Chlorverbindung angekündigt. Aufser der Darstellungsweise wurde auch der Siedepunkt (58°) und die Zusammensetzung $C_4H_4Cl_2$ dieser Chlorverbindung angegeben. Letztere ist mit dem Chloräthylen isomer. Wir nennen sie *Cloräthyliden;* sie bildet sich entsprechend der Gleichung :

$$\underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd}} + PCl_5 = \underbrace{C_4H_4Cl_2}_{\text{Chloräthyliden}} + PO_2Cl_3.$$

Seitdem hat auch Geuther ***) diese Verbindung dargestellt und beschrieben. Es schien uns, dafs diese Verbindung die Umwandlung des Aldehyds in Acetal vermitteln könne, und wir legten einem in dieser Richtung anzustellenden Versuche eine gewisse Bedeutung bei, da der eine von uns in neuester Zeit †) dargethan hat, dafs das Glycol bei Behandlung mit Natrium und Jodäthyl nicht Acetal, sondern das

*) Compt. rend. XLVII, 418.

**) Compt. rend. XLV, 1013; diese Annalen CVIII, 124.

***) Diese Annalen CV, 321.

†) Compt. rend. XLVII, 346; diese Annalen CVIII, 84.

damit isomere Diäthylglycol giebt. Es schien uns Interesse zu bieten, diese Synthese isomerer Substanzen fortzusetzen.

Es liefs sich hoffen, dafs bei Behandlung von Chloräthyliden mit s. g. Aethernatron sich Acetal bilde, gemäfs der Gleichung :

$$C_4H_4Cl_2 + 2 \left.\begin{matrix}C_4H_5\\Na\end{matrix}\right\}O_2 = 2\,NaCl + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_4\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4}_{\text{Acetal.}}$$

Das Resultat des Versuches hat dieser Erwartung nicht entsprochen; wenigstens war das Hauptproduct der in Rede stehenden Einwirkung nicht Acetal, sondern ein chlorhaltiges Gas von der Formel C_4H_3Cl, identisch nach Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem s. g. Chloraldehyden oder dem vom Chloräthylen sich ableitenden gechlorten Aethylen. Wir haben diese Identität namentlich dargethan durch Bestimmung der Löslichkeit des aus Chloräthyliden in der angegebenen Weise erhaltenen (*A*) und des aus Chloräthylen bereiteten (*B*) Gases C_4H_3Cl in Wasser und in Weingeist, und durch Untersuchung der Einwirkung des Chlors auf das von beiden Bildungsweisen herstammende Gas. 1 Vol. Wasser löste bei 25° 0,81 Vol. des Gases *A* und eben so viel vom Gas *B*; 1 Vol. wasserfreien Alkohols löste bei 22°,5 55,1 Vol. des Gases *A* und bei 22°,9 54,5 Vol. des Gases *B*. Das Gas *A* absorbirt Chlor und bildet eine Verbindung $C_4H_3Cl_3$, welche identisch ist mit der von Regnault in gleicher Weise mit dem Gas *B* dargestellten.

Die auf diese Art nachgewiesene Identität beider Gase erscheint als eine bemerkenswerthe Thatsache; sie zeigt die nahen Beziehungen und giebt den Berührungspunkt an für zwei Reihen isomerer Verbindungen, deren eine vom Glycol, deren andere vom Aldehyd ausgeht.

Der Eine von uns hat in neuester Zeit dargethan, dafs das Glycol bei der Abgabe von Wasser Aldehyd bildet; aber

in Folge des Zwischentretens von Isomerie regenerirt das Aldehyd nicht wieder die Verbindungen des Glycols. So ist das Chloräthyliden von dem damit isomeren Chloräthylen verschieden; so die von Geuther durch Vereinigung des Aldehyds mit wasserfreier Essigsäure erhaltene interessante Verbindung verschieden vom zweifach-essigsauren Glycoläther; so das Acetal verschieden vom Diäthylglycol. Aber diese beiden Reihen von Verbindungen bieten bei ihrer Verschiedenheit doch einen engen Zusammenhang. Wir beweisen diefs durch die Möglichkeit, aus einer von ihnen in die andere überzugehen. Die Verbindung C_4H_8Cl bietet für diesen Uebergang die Brücke.

Wegen der verschiedenen Affinitätswirkungen des Chlors, des Broms und des Jods lassen sich unter Anwendung von Brom- oder Jodverbindungen oft Reactionen einleiten, welche bei Anwendung von Chlorverbindungen nicht gelingen. Die organische Chemie bietet hierfür zahlreiche Beispiele; wir fügen denselben folgendes hinzu. Das Bromäthyliden giebt bei Einwirkung von Aethernatron Acetal, und hier geht also die Reaction gemäfs der oben gegebenen Gleichung vor sich, und zwar vollendet sie sich mit grofser Energie. Die Schwierigkeit, den Versuch anzustellen, liegt in der Bereitung des Bromäthylidens. Diese Substanz entsteht bei dem Zuleiten von Aldehyddämpfen zu kalt gehaltenem Phosphorsuperbromid; es bilden sich Phosphoroxybromid und Bromäthyliden. Diese beiden Producte lassen sich nicht durch fractionirte Destillation von einander trennen; die organische Bromverbindung würde sich dabei zersetzen. Man beseitigt das Phosphoroxybromid, indem man Stücke Eis in das Gemenge bringt, die man damit schüttelt und in dem Mafse erneuert als sie schmelzen. Man erhält auf diese Art eine gelbe dichte Flüssigkeit, welche in Wasser unlöslich ist und durch dasselbe schon bei geringer Temperaturerhöhung unter

stetiger Entwickelung von Bromwasserstoffdämpfen zersetzt wird, so dafs es bei dieser leichten Zersetzbarkeit der gelben Flüssigkeit unmöglich ist, sie im reinen Zustand zu bereiten oder auch nur ohne Veränderung aufzubewahren. Diese Flüssigkeit ist das Bromäthyliden. Das bei der Einwirkung dieses Bromäthylidens auf Aethernatron gebildete Acetal ergab folgende Zusammensetzung :

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	61,2	C_{12}	61,02
Wasserstoff	12,1	H_{14}	11,86
Sauerstoff	—	O_4	27,12
			100,00.

Die Umwandlung des Aldehyds zu Acetal, indem man ersteres zuvor in Bromäthyliden überführt, ist eine sehr mühsame Operation. Leicht gelingt diese Umwandlung mittelst des folgenden Verfahrens, wo sie in zwei von einander scharf geschiedenen Phasen vor sich geht und wo sie sich Schritt vor Schritt verfolgen läfst.

Man setzt dem Aldehyd sein zweifaches Volum an wasserfreiem Alkohol zu, bringt diese Flüssigkeit in eine Kältemischung und leitet Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung hinein. Das Gefäfs enthält alsdann zwei Flüssigkeitsschichten, eine obere ätherartige, welche man aufsammelt, und eine untere wässerige mit Chlorwasserstoffsäure gesättigte, welche man beseitigt. Die ätherartige Flüssigkeit enthält Chlor; sie ist eine zwischen dem Acetal und dem Chloräthyliden intermediäre Verbindung, von der Zusammensetzung $C_8H_9ClO_2$ $= \left\{\begin{matrix} C_4H_4 \\ C_4H_5 \\ Cl \end{matrix}\right. \!\!\left.\begin{matrix} \\ \end{matrix}\right\} O_2$, welche man als Acetal $\begin{matrix} C_4H_4 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} O_2 \\ O_2 \end{matrix}\right.$ betrachten kann, in welchem die Atomgruppe C_4H_5, O_2 durch Cl ersetzt ist. Sie bildet sich entsprechend der Gleichung :

$$C_4H_4O_2 + C_4H_6O_2 + HCl = C_8H_9ClO_2 + H_2O_2;$$

ihre Zusammensetzung ergab sich (I. war ein bei 95 bis 97°, II. ein gegen 98° siedendes Präparat) :

	gefunden		berechnet	
	I.	II.		
Kohlenstoff	45,14	—	C_8	44,24
Wasserstoff	9,51	—	H_9	8,29
Chlor	—	30,34	Cl	32,72
Sauerstoff	—	—	O_2	14,75
				100,00.

Da dieser Körper sich bei der Destillation theilweise zersetzt, liefs sich eine mit der Formel besser stimmende Analyse nicht erwarten.

Die Verbindung $C_8H_9ClO_2$ giebt bei der Einwirkung auf Aethernatron Chlornatrium und Acetal :

$$C_8H_9ClO_2 + C_4H_5NaO_2 = ClNa + C_{12}H_{14}O_4.$$

Das so erhaltene Acetal besitzt alle die von Stas für diese Substanz festgestellten Eigenschaften. Es siedet bei 104°. Bei der Analyse ergab es folgende Resultate :

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	61,36	60,80	C_{12}	61,08
Wasserstoff	12,40	12,36	H_{14}	11,86
Sauerstoff	—	—	O_4	27,06
				100,00.

Das Acetal und das Diäthylglycol sind isomer. Die Verschiedenheit ihrer Constitution beruht wahrscheinlich darauf, dafs sie verschieden construirte Radicale C_4H_4 enthalten, deren eins, das Aethylen, in die Zusammensetzung des Diäthylglycols eingeht, während das andere, das Aethyliden, im Aldehyd und im Acetal enthalten ist. Uebrigens kann nur auf dem Wege des Versuchs in dieser Beziehung bestimmter entschieden werden, und jede Hypothese, mit deren Hülfe man diese sonderbaren Fälle von Isomerie zu erklären suchen könnte, wäre verfrüht.

Ueber einige Abkömmlinge des Naphtalidins;

nach *N. Zinin*.

Gerhardt*) hatte gefunden, dafs oxalsaures Anilin durch Erhitzen bis zum vollkommenen Schmelzen und Aufhören der Gasentwickelung zu einem Gemenge von Oxanilid und Formanilid wird. Delbos**) hatte dann angegeben, dafs oxalsaures Naphtalidin bei dem Erhitzen Carbonaphtalid (Naphtalidam-Carbamid) bilde.

Zinin***) fand, dafs die Analogie zwischen dem Anilin und dem Naphtalidin auch bei dem Zersetzen des oxalsauren Salzes durch Hitze stattfindet, sofern hier auch aus dem oxalsauren Naphtalidin sich zuerst *Oxanaphtalid* und *Formonaphtalid* bilden; das Carbonaphtalid ist ein secundäres Zersetzungsproduct, aus dem Oxanaphtalid entstehend.

Saures und neutrales oxalsaures Naphtalidin zeigen bei dem Erhitzen dieselben Erscheinungen und liefern dieselben Producte; nur erhält man bei der Anwendung des neutralen Salzes mehr freies Naphtalidin und mehr Oxanaphtalid. Wird das gut getrocknete saure Salz in einer Retorte vorsichtig und allmälig bis etwa 200° erhitzt, so beginnt es zu schmelzen und bläht sich in Folge der Entwickelung eines Gases auf, welches im Mittel 1 Vol. Kohlenoxyd auf 2 Vol. Kohlensäure enthält; gleichzeitig entweicht viel Wasserdampf. Sobald der Inhalt der Retorte vollständig geschmolzen ist, läfst man erkalten, wobei das flüssige Product zu einer

---

*) Diese Annalen LX, 308.

**) Daselbst LXIV, 370.

***) Petersb. Acad. Bull. XVI, 282.

strahlig-krystallinischen Masse erstarrt, die gewöhnlich gegen $^2/_3$ von der Menge des angewendeten Salzes beträgt. Bei dem Behandeln dieser Masse mit Weingeist löst sich ein Theil (Formanilid), und ungelöst bleibt ein aus kleinen Schüppchen bestehender, auch in kochendem Alkohol schwer löslicher, in Wasser unlöslicher Körper, das *Oxanaphtalid* $N_2\left\{\begin{matrix}C_4O_4\\(C_{20}H_7)_2\\H_2\end{matrix}\right.$ (gefunden 77,78 pC. C und 4,87 H; berechnet 77,64 pC. C und 4,70 H). Verdünnte wässerige Kalilösung und sogar ziemlich concentrirte Säuren (Salpetersäure ausgenommen) wirken nur sehr wenig auf das Oxanaphtalid ein; bei dem Kochen mit weingeistiger Kalilösung und bei dem Erhitzen mit concentrirter (1 Th. Kali auf 3 bis 4 Th. Wasser enthaltender) wässeriger Kalilösung wird es zu Naphtalidin und Oxalsäure zersetzt. Es schmilzt bei etwa 200°; längere Zeit einer stärkeren Hitze ausgesetzt oder der trockenen Destillation unterworfen zersetzt es sich gröfstentheils unter Entwickelung von fast reinem Kohlenoxydgas und Bildung von Carbonaphtalid, welches sich, da es in Weingeist noch schwerer löslich ist als das Oxanaphtalid, von diesem durch Auskochen mit Weingeist befreien läfst. — Die durch Behandlung des Erhitzungsproducts aus oxalsaurem Naphtalidin mit Weingeist erhaltene Flüssigkeit enthält einen in siedendem Wasser ziemlich leichtlöslichen, bei dem Abkühlen dieser Lösung in langen weifsen seideartigen Nadeln krystallisirenden Körper, das *Formonaphtalid* $N\left\{\begin{matrix}C_2HO_2\\C_{20}H_7\\H\end{matrix}\right.$ (gefunden 77,14 pC. C und 5,34 H; berechnet 77,19 pC. C und 5,26 H). Dieses nimmt an der Luft, namentlich im feuchten Zustand, leicht einen Stich ins Rosenrothe an; es löst sich sehr leicht in Weingeist, schmilzt bei 102° und kann unverändert fast ganz überdestillirt werden; wässerige, selbst

verdünnte Kalilösung zersetzt es bei dem Kochen leicht zu Naphtalidin und Ameisensäure; starke Säuren zersetzen es bei dem Erhitzen ebenfalls leicht.

Ueber das Niob und seine Verbindungen;

nach *H. Rose.*

H. Rose beschreibt in einer Reihe von Abhandlungen die Resultate, zu welchen ihn lange fortgesetzte Untersuchungen über das Niob und seine Verbindungen führten. Die wichtigsten bisher veröffentlichten Ergebnisse sind folgende.

Bezüglich des *Niobs* erinnert Rose*), dafs seine Verbindungen in der Natur verbreiteter zu sein scheinen als die des Tantals. Er selbst untersuchte nur den Columbit von Bodenmais und den von Nordamerika so wie den Samarskit vom Ural, und erkannte die aus diesen Mineralien abgeschiedenen metallischen Säuren als Oxyde des Niobs. — Das Niob bildet zwei sich als Säuren verhaltende, verschiedene Sauerstoffmengen enthaltende, sich sehr ähnliche Oxydationsstufen, welche Rose als Unterniobsäure und Niobsäure bezeichnet.

Metallisches Niob läfst sich auf verschiedene Weise darstellen; am besten aus den Verbindungen der Niobfluoride mit alkalischen Fluormetallen vermittelst Natrium in ähnlicher Weise wie das Tantal. Es ist dunkelschwarz wie das letztere, wird aber leichter durch Reagentien angegriffen. Kocht man es nach dem Trocknen mit Salzsäure, so kann aus der

---

*) Berl. Acad. Ber. 1858, 338 (ausführlicher Pogg. Ann. CIV, 310).

Säure durch Ammoniak eine kleine Menge von Unterniobsäure ausgefällt werden. Wird indessen das Niob unmittelbar nach seiner Darstellung und nach dem Auswaschen noch feucht mit verdünnter Salzsäure erhitzt, so löst es sich vollständig unter Wasserstoffgasentwickelung; Ammoniak fällt aus der farblosen Lösung einen voluminösen schwach bräunlichen Niederschlag, welcher aber bei dem Auswaschen auf dem Filter allmälig in ein rein weifses Oxyd übergeht. In Salpetersäure ist das Niob auch bei dem Erhitzen nicht löslich. Königswasser scheint weniger davon aufzulösen als Salzsäure. Concentrirte Schwefelsäure löst bei längerem Erhitzen mit metallischem Niob dasselbe zu einer bräunlichen Flüssigkeit, die bei Zusatz von vielem Wasser farblos wird und bei der Uebersättigung mit Ammoniak einen voluminösen Niederschlag giebt, der einen starken Stich ins Bräunliche hat. Das Niob wird durch schmelzendes saures schwefelsaures Kali oxydirt, und nach Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser bleibt Unterniobsäure ungelöst zurück. Flufssäure erwärmt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit metallischem Niob; bei dem Erwärmen löst sich letzteres unter Wasserstoffentwickelung. Leichter und schon in der Kälte wird das Niob durch eine Mischung von Flufssäure und Salpetersäure gelöst. Auch wässeriges Kali löst bei dem Kochen mit Niob dasselbe allmälig, unter Bildung von unterniobsaurem Kali; schneller wird das Niob durch Mengen mit kohlensaurem Kali und Schmelzen zu unterniobsaurem Kali umgewandelt.

Das auf die angegebene Weise erhaltene Niob zeigte ein wechselndes spec. Gewicht, theils weil es nicht in ganz reinem Zustand dargestellt werden konnte, theils weil es in Folge ungleich starken Glühens in verschiedenen Zuständen der Dichtigkeit erhalten wurde. Bei einem Versuch ergab sich das spec. Gew. von aus Kalium- und Natriumniobfluorid

dargestelltem Niob = 6,297; ein aus Niobchlorid mittelst Natrium reducirtes Niob ergab 6,272; andere Proben von Niob, welches aus Kaliumunterniobfluorid reducirt war, ergaben das spec. Gew. 6,300 und sogar 6,674.

Bei dem Glühen des Niobs an der Luft oxydirt es sich unter lebhafter Feuererscheinung leichter und schneller, als das Tantal, und verwandelt es sich in Unterniobsäure. Chlorgas wirkt auf es bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, aber bei sehr geringer Erwärmung erglüht das Niob im Chlorgas und es bilden sich gewöhnlich beide Chlorverbindungen des Niobs, das gelbe flüchtigere Niobchlorid und das weiſse weniger flüchtige Unterniobchlorid.

Phosphordampf reducirt bei Rothglühhitze zwar nicht aus der reinen Unterniobsäure, aber aus dem unterniobsauren Natron metallisches Niob. Als mit Phosphordämpfen beladenes trockenes Wasserstoffgas über rothglühendes saures unterniobsaures Natron geleitet wurde, schwärzte sich dieses. Nach dem Auswaschen des entstandenen pyrophosphorsauren Natrons mit heiſsem Wasser blieb Niob zurück, welches nur durch etwas unzersetztes Salz verunreinigt war. Dieses Niob besaſs gröſsere Dichtigkeit und oxydirte sich bei dem Glühen an der Luft nur äuſserst langsam.

Eine weitere Mittheilung Rose's*) betrifft das *Niobchlorid*. — Während das Tantal nur Eine Chlorverbindung giebt, existiren zwei Chlorverbindungen des Niobs, welche, wie auch die aus ihnen dargestellten Säuren, sich wie Verbindungen zweier verschiedener Metalle verhalten. Es wurde schon früher**) über die gelbe leichter flüchtige und über die weiſse Chlorverbindung des Niobs Mittheilung gemacht,

*) Berl. Acad. Ber. 1858, 408 (ausführlicher Pogg. Ann. CIV, 432).
**) Diese Annalen LXXXVIII, 245.

und wie es gelang, die eine in die andere überzuführen, so wie darüber, dafs Rose jetzt die aus der gelben Chlorverbindung dargestellte (früher als Pelopsäure benannte) Säure als Niobsäure bezeichnet. Die der weifsen Chlorverbindung entsprechende Sauerstoffverbindung benennt er jetzt als Unterniobsäure und bemerkt, dafs bisher nur die letztere in den niobhaltigen Mineralien gefunden wurde. Die gelbe Chlorverbindung bezeichnet er als Niobchlorid, die weifse als Unterniobchlorid.

Das gelbe Niobchlorid ist dem Tantalchlorid ähnlich, doch von etwas reinerer und tiefer gelber Färbung. Seine Analyse ist mit grofsen Schwierigkeiten verbunden, da bei seiner Zersetzung durch Wasser eine geringe Menge der entstehenden Niobsäure in der zugleich sich bildenden Salzsäure gelöst bleibt und aus dieser Lösung durch Ammoniak nicht vollständig gefällt werden kann. Im Mittel aus mehreren Analysen ergab das gelbe Niobchlorid 40,77 pC. Niob und 59,23 Chlor, woraus sich die procentische Zusammensetzung der Niobsäure zu 75,32 Niob und 24,68 Sauerstoff ableitet. Nimmt man bei der grofsen Aehnlichkeit der Niobsäure mit der Tantalsäure für die letztere auch die Zusammensetzung MeO_2 an, welche Rose der Tantalsäure beilegt, so ist das Atomgewicht des Niobs, bezogen auf $H = 1$, $= 48{,}82$.

Mit Sorgfalt bereitetes Niobchlorid ist sauerstofffrei und giebt defshalb bei der Sublimation in Schwefelkohlenstoffdampf kein Schwefelniob. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Entwickelung von salzsaurem Gas; die Lösung trübt sich durchs Kochen und bildet bei dem Erkalten eine Gallerte. In Salzsäure löst sich das Niobchlorid auf. Auch von wässerigem Kali wird es bei dem Erhitzen gröfstentheils gelöst. Mit Alkohol bildet es eine klare Lösung, die nach dem Abdestilliren von Alkohol, Salzsäure und

Chloräthyl eine dicke syrupartige, aus niobsaurem Aethyloxyd bestehende Flüssigkeit hinterläfst.

Fügt man zu der salzsauren Lösung des Niobchlorids Wasser hinzu und dann metallisches Zink, so entsteht eine schöne blaue Färbung, welche noch schöner ausfällt, wenn man das Niobchlorid mit Schwefelsäure übergiefst und dann Wasser und Zink hinzufügt.

Versuche, den beiden Chlorverbindungen entsprechende Bromverbindungen darzustellen, ergaben ein gelbliches Unterniobbromid und ein purpurrothes Niobbromid; beide Verbindungen halten leicht etwas freies Brom zurück; eingehendere Untersuchungen wurden damit nicht angestellt.

Ueber das *Niobfluorid* theilte Rose folgendes mit *) :

Das Hydrat der Niobsäure löst sich in wässeriger Flufssäure leicht, und diese Lösung giebt mit anderen Fluormetallen und mit Fluorwasserstoff krystallisirte Doppelsalze. Wird die Lösung der Niobsäure in überschüssiger Flufssäure mit kohlensaurem Kali versetzt, so entsteht zuerst ein voluminöser Niederschlag, welcher bei vollständigerer Neutralisirung der Lösung wieder verschwindet. Bei dem Erkalten der Lösung schied sich das Salz $KFl + NbFl_2$ aus; die Lösung desselben röthet Lackmuspapier stark; es schmilzt im Platinlöffel erhitzt leicht bei geringer Hitze, aber bei stärkerer Hitze wird es unschmelzbar und blau, und dieser Rückstand bläut das Lackmuspapier. Die von diesem Salz getrennte Flüssigkeit gab nach dem Eindampfen ein anderes Salz, von der Zusammensetzung $4 KFl + 3 NbFl_2$, von welchem Rose es unentschieden läfst, ob es eine eigenthümliche Verbindung oder ein Gemenge des vorhergehenden Salzes mit Fluorkalium sei. Aus

*) Berl. Acad. Ber. 1858, 448 (ausführlicher Pogg. Ann. CIV, 581).

der Mutterlauge von diesem Salze wurde durch weiteres Eindampfen wasserhaltiges Fluorkalium als zerfliefsliches, krystallinisch-faseriges Salz erhalten. — Wird die Lösung von Niobsäure in Flufssäure mit so viel Kali versetzt, dafs die Flüssigkeit noch sauer bleibt, und dann bis zur Krystallhaut abgedampft, so erhält man die Verbindung ($KFl + NbFl_2$) + ($KFl + HFl$).

Bei dem Vermischen einer Lösung von Niobsäure in Flufssäure mit so viel kohlensaurem Natron, dafs die Flüssigkeit noch schwach sauer reagirte, entstand ein krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung ($2 NaFl + NbFl_2$) + ($NaFl + HFl$), welcher im Platinlöffel erhitzt sich bläute ohne zu schmelzen, und bei stärkerer Hitze wieder weifs wurde. Die davon getrennte Flüssigkeit gab nach dem Abdampfen ein krystallinisches Salz von der Zusammensetzung ($NaFl + NbFl_2$) + ($NaFl + HFl$). Die von diesem Salz getrennte Mutterlauge endlich gab nach längerem Aufbewahren in einer Platinschale ein blätterig-krystallinisches Salz von der Zusammensetzung $NaFl + NbFl_2$.

Die Lösungen der Verbindungen des Niobfluorids mit alkalischen Fluormetallen werden durch Schwefelsäure nicht getrübt; um das darin enthaltene Niobfluorid in Niobsäure zu verwandeln, müssen sie mit überschüssiger Schwefelsäure abgedampft werden.

Bezüglich des *Schwefelniobs* theilt Rose mit*), dafs es aus der Niobsäure und aus dem Niobchlorid in ähnlicher Weise erhalten werden kann, wie das Schwefeltantal aus der Säure und dem Chlorid des Tantals**). Da aber die Niobsäure leichter reducirbar ist als die Tantalsäure, läfst sich

*) Berl. Acad. Ber. 1858, 445.

**) Vgl. diese Annalen CII, 54.

auch das Niob leichter und bei niedrigeren Temperaturen mit Schwefel verbinden als das Tantal.

Die Bildung des Schwefelniobs bei dem Erhitzen von Niobsäure in Schwefelkohlenstoffdampf erfolgt schon bei Rothglühhitze; doch wurde die Einwirkung in Porcellanröhren bei Weifsglühhitze vorgenommen. Bei dem Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf in einem Wasserstoffstrom über Niobsäure bei letzterer Temperatur mengte sich dem Schwefelniob eine Spur abgeschiedener Kohle bei, und Rose fand es zweckmäfsiger, den Schwefelkohlenstoffdampf durch einen Kohlensäurestrom der Niobsäure zuzuführen. — Das auf diese Art dargestellte Schwefelniob ist ein schwarzes, bei dem Reiben im Achatmörser zwar metallischen Glanz annehmendes aber vollkommen schwarz bleibendes Pulver. Es leitet die Electricität. Es ist, wie das analoge Schwefeltantal, nicht der Niobsäure analog zusammengesetzt, sondern hat im Wesentlichen die Zusammensetzung Nb_2S_3, ergab jedoch etwas zu wenig Schwefel. Bei dem Zutritt der Luft geglüht giebt es dieselbe Menge Niobsäure, die zu seiner Darstellung angewendet wurde.

Bei niedrigerer Temperatur bildet sich Schwefelniob aus Niobchlorid und Schwefelwasserstoff. Niobchlorid schwärzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelwasserstoffgas; darin erwärmt wird es vollständig zersetzt und es entsteht ein Schwefelniob, dessen Zusammensetzung der Formel Nb_2S_3 näher kommt, als die des aus Niobsäure und Schwefelkohlenstoff bereiteten.

Das Schwefelniob wird bei gewöhnlicher Temperatur von Chlorgas nicht angegriffen. Darin schwach erhitzt verwandelt es sich zu einer dunkelgelben wolligen Masse, die aus einer Verbindung von Niobchlorid und Chlorschwefel besteht, bei stärkerem Erhitzen zu dunkelgelber Flüssigkeit schmilzt und dann sublimirt. Sorgfältig bereitetes Schwefel-

niob hinterläſst bei der Behandlung mit Chlorgas nach dem Erhitzen keinen Rückstand.

Schwefelniob läſst sich auch, doch nicht leicht rein, aus Niobsäure mittelst Schwefelwasserstoff bei starker Rothglühhitze erhalten. Bei Tantalsäure gelingt diese Umwandlung zu Schwefeltantal durch Schwefelwasserstoff nicht.

Niobsaures Natron wird durch Schwefelwasserstoffgas bei Rothglühhitze zu Schwefelniob und Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium, welches mittelst Wasser ausgezogen werden kann; das rückständige Schwefelniob enthält noch saures niobsaures Natron, das durch das Glühen unlöslich in Wasser geworden ist.

Trennung von Thonerde und Eisenoxyd mittelst unterschwefligsauren Natrons;

nach *G. Chancel* *).

Bei Zusatz von überschüssigem unterschwefligsaurem Natron zu der Lösung eines Eisenoxydsalzes (des schwefelsauren Oxyds oder des Chlorids) tritt vorübergehend eine sehr intensive, noch in äuſserst verdünnter Lösung wahrnehmbare violette Färbung ein. Nach einigen Augenblicken verschwindet dieselbe und alles Eisen ist dann in der farblosen Flüssigkeit als tetrathionsaures Salz oder als unterschwefligsaures Doppelsalz enthalten. Diese Einwirkung des unterschwefligsauren Natrons auf die Eisenoxydsalze war bereits von Fordos und Gelis beobachtet, welche auch

*) Compt. rend. XLVI, 987.

fanden, dafs die Reduction zu Oxydul niemals von der Bildung von Schwefelsäure sondern nur von der von Tetrathionsäure S_4O_5 begleitet war.

Bei Zusatz von überschüssigem unterschwefligsaurem Natron zu einem Eisenoxydulsalz bleibt alles Eisen als unterschwefligsaures Eisenoxydul-Natron in Lösung. — Eine solche Flüssigkeit oder die durch Zusatz von unterschwefligsaurem Natron zu Eisenoxydlösung erhaltene verändert sich beim Filtriren, Eindampfen u. s. w. nicht.

Sehr schwache Basen, wie z. B. Thonerde oder Chromoxyd, bilden mit der unterschwefligen Säure, wenn überhaupt, nur sehr unbeständige Verbindungen. Bei Zusatz von überschüssigem unterschwefligsaurem Natron zu einer möglichst neutralen Thonerdelösung, Alaunlösung z. B., bleibt die Flüssigkeit in der Kälte klar, aber gegen 60 bis 65° trübt sie sich unter Entwicklung von schwefliger Säure und Ausscheidung von Thonerde und freiem Schwefel :

$$Al_2O_3,3SO_3 + 3(NaO,S_2O_2) = Al_2O_3 + 3S + 3SO_2 + 3(NaO,SO_3).$$

Damit die Thonerde vollständig ausgefällt werde, mufs die Flüssigkeit hinreichend verdünnt sein (höchstens 2 Grm. Alaun in 100 Cubikcentimetern enthalten) und so lange im Sieden erhalten werden, als sich noch der Geruch von schwefliger Säure entwickelt. Die Thonerde scheidet sich hierbei rasch und nicht gallertartig ab; das Gemenge derselben mit Schwefel läfst sich rasch abfiltriren und mit siedendem Wasser auswaschen. Das ausgeschiedene Gemenge von Schwefel und Thonerde hinterläfst, nach dem Waschen und Trocknen allmälig zum Rothglühen erhitzt, reine Thonerde als weifse pulverige Masse.

Das hierauf gegründete Verfahren, welches Chancel für die Scheidung von Eisenoxyd und Thonerde empfiehlt, ist nun folgendes. Das Gemenge beider Basen wird in Salzsäure oder Schwefelsäure gelöst, die Flüssigkeit, wenn nöthig,

mit kohlensaurem Natron bis zur Sättigung fast aller freien Säure versetzt, und soweit verdünnt, dafs in 50 CC. höchstens 1 Decigrm. Thonerde enthalten ist. Dieser Lösung setzt man in der Kälte unterschwefligsaures Natron in schwachem Ueberschusse zu und wartet bis vollständige Entfärbung eingetreten ist (bei Zusatz des unterschwefligsauren Natrons zu der heifsen Flüssigkeit könnte der sich niederschlagenden Thonerde etwas noch unreducirt gebliebenes Eisenoxyd beigemengt sein). Dann wird die Flüssigkeit erhitzt und im Sieden erhalten, bis sie keine schweflige Säure mehr entwickelt. Man filtrirt, wascht den Niederschlag mit siedendem Wasser, trocknet das Filter sammt dem Inhalt und erhitzt dann Beides in einem Porcellantiegel, erst bei aufgesetztem Deckel gelinder zur Verjagung des Schwefels, dann bei Luftzutritt zur Einäscherung des Filters. So erhält man die Thonerde rein weifs. — Die vom Thonerde- und Schwefelniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit sammt der bei dem Auswaschen erhaltenen wird bis zu einem kleinen Volum eingedampft, überschüssige Salzsäure zugesetzt, von neuem, aber nicht bis zum Sieden, erhitzt und wiederholt etwas chlorsaures Kali zugesetzt. Wenn der ausgeschiedene Schwefel schön gelb geworden ist und zusammenzuballen beginnt, wird mit Wasser verdünnt, filtrirt, und nach dem Auswaschen das Eisen als Oxyd mittelst Ammoniak gefällt.

Nach Chancel ergaben zahlreiche Versuche mit Gemengen von Thonerde und Eisenoxyd in verschiedenen Verhältnissen, dafs dieses Verfahren zur quantitativen Scheidung dieser Basen stets genaue Resultate giebt.

Ueber die Anissäure;

nach *A. Engelhardt* *).

Die Anissäure $C_{16}H_8O_6$ zeigt im Vergleich mit der Salicylsäure $C_{14}H_6O_6$ die Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2, ohne dafs indessen das chemische Verhalten beider Säuren sie als homologe zu betrachten erlaubte. Engelhardt hat, um für die Vergleichung der Anissäure mit der Salicylsäure vervollständigtes Material zu gewinnen, eine ausführlichere Untersuchung der ersteren begonnen und zunächst über die anissauren und die nitranissauren Salze und über die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Anis- und Nitranissäure folgende Resultate veröffentlicht.

Anissaure Salze.

Anissaures Kali, erhalten durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Kali, Trocknen des Salzes und Umkrystallisiren desselben aus 70procentigem Weingeist bildet feine perlmutterglänzende Blättchen, die wasserfrei sind (das lufttrockene Salz ergab 20,63 pC. Kalium; nach der Formel $C_{16}H_7KO_6$ berechnen sich 20,60 pC.).

Anissaures Natron, erhalten durch Lösen der Säure in kohlensaurem Natron und Eindampfen der Lösung, wurde in kochendem Weingeist gelöst. Die Lösung gab bei dem Erkalten durchsichtige glänzende rhombische Blättchen eines Salzes $C_{16}H_7NaO_6 + HO$ (gefunden 5,11 pC. bei 130° entweichendes Wasser, berechnet 4,92 pC.; gefunden in dem bei 130° getrockneten Salz 13,6 pC. Natrium, berechnet nach $C_{16}H_7NaO_6$ 13,22 pC.); bei längerem Stehen dieser Blättchen mit der darüber befindlichen Flüssigkeit an der Luft ver-

*) Petersb. Acad. Bull. XVI, 289.

schwinden erstere und es entstehen dafür gröfsere durchsichtige, aber an der Luft schnell verwitternde, anscheinend monoklinometrische Krystalle von der Zusammensetzung $C_{16}H_7NaO_6 + 10\,HO$ (gefunden 33,61 pC. bei 120° entweichendes Wasser, berechnet 34,25 pC.; gefunden in dem bei 120° getrockneten Salz 13,36 und 13,10 pC. Natrium, berechnet nach $C_{16}H_7NaO_6$ 13,22 pC.).

Anissaurer Baryt krystallisirt bei dem Verdampfen der wässerigen Lösung in farblosen glänzenden, ziemlich dicken rhombischen Tafeln, die kein Krystallwasser enthalten; er ist in Wasser wenig löslich und kann daher auch durch Zersetzung des anissauren Ammoniaks durch Chlorbaryum erhalten werden. (Gefunden in dem bei 160° getrockneten Salz 31,09 pC. Baryum, berechnet nach $C_{16}H_7BaO_6$ 31,20 pC.)

Anissaurer Strontian wird aus concentrirter heifser Lösung von anissaurem Ammoniak durch salpetersauren Strontian in Form glänzender Blättchen gefällt, welche die Zusammensetzung $C_{16}H_7SrO_6 + HO$ ergaben (gefunden 4,38 pC. bei 140° entweichendes Wasser, berechnet 4,41 pC.; gefunden im bei 140° getrockneten Salz 22,22 pC. Strontium, berechnet nach $C_{16}H_7SrO_6$ 22,48 pC.).

Anissaurer Kalk, durch Sättigen der Anissäure mit kohlensaurem Kalk erhalten, setzt sich beim Erkalten der siedenden Lösung in durchsichtigen verlängerten Blättchen $C_{16}H_7CaO_6 + HO$ ab (gefunden 5,33 pC. bei 170° entweichendes Wasser, berechnet 5,0 pC.; gefunden in dem bei 170° getrockneten Salz 11,53 pC. Calcium, berechnet nach $C_{16}H_7CaO_6$ 11,69 pC.). Bei langsamem Verdampfen der wässerigen Lösung bilden sich kleine durchsichtige flache Prismen.

Bei der Behandlung des anissauren Baryts und des anissauren Kalks nach dem Verfahren, nach welchem Piria basische salicylsaure Salze darstellte, wurden entsprechende basische anissaure Salze nicht erhalten.

Anissaure Magnesia wurde durch Sättigung der Anissäure mit kohlensaurer Magnesia dargestellt. Sie ist leicht löslich in Wasser und Weingeist; aus der weingeistigen Lösung krystallisirt sie in biegsamen, sternförmig gruppirten Nadeln $C_{16}H_7MgO_6 + 4\ HO$ (gefunden 16,93 pC. bei 110⁰ entweichendes Wasser, berechnet 16,41 pC.; gefunden in dem bei 110⁰ getrockneten Salz 7,32 pC. Magnesium, berechnet nach $C_{16}H_7MgO_6$ 7,36 pC.).

Anissaures Blei wird durch Fällen des anissauren Ammoniaks mit essigsaurem Blei als ein weifses schweres Pulver erhalten, das sich in siedendem Wasser löst und beim Erkalten der Lösung sich in dünnen perlmutterglänzenden Blättchen $C_{16}H_7PbO_6 + HO$ abscheidet. Bei dem Erwärmen auf 80 bis 90⁰ verliert es sein Krystallwasser, backt zusammen und schmilzt zuletzt zu einer durchsichtigen glasartigen gelben Masse. Gefunden wurden im gefällten Salze 3,5, im krystallisirten 3,4 pC. Wasser (es berechnen sich 3,41 pC.), im gefällten wie im krystallisirten 39,19 pC. Blei (es berechnen sich 39,32 pC.). — Eine kochende Lösung dieses Salzes gab mit einer Lösung von basisch-essigsaurem Blei einen weifsen schweren, aus mikroscopischen Tafeln bestehenden Niederschlag, über Aetzkali getrocknet $C_{16}H_6Pb_2O_6 + HO$ (gefunden 2,48 bei 140⁰ entweichendes Wasser, berechnet 2,4 pC.; gefunden in dem bei 140⁰ getrockneten Salz 58,16 pC. Blei, berechnet nach $C_{16}H_6Pb_2O_6$ 58,03 pC.).

Anissaures Kupfer. — Eine Lösung von anissaurem Ammoniak oder Natron giebt mit essigsaurem oder schwefelsaurem Kupfer einen grünlichblauen Niederschlag, welcher ein Gemenge von Anissäure und einem basischen Salze ist; letzteres, durch Ausziehen der Anissäure mittelst Aether für sich dargestellt, ergab wechselnde Zusammensetzung (23,4 ' 26,8 pC. Kupfer in dem bei 120⁰ getrockneten Salz).
ıs anissaurem Natron und essigsaurem Kupfer erhaltene

Niederschlag löst sich in kochender Essigsäure, aber nach dem Erkalten der Lösung scheidet sich die Anissäure aus, während das Kupfer gelöst bleibt.

Nitranissaure Salze.

Nitranissaures Kali, durch Sättigen von Nitranissäure mit kohlensaurem Kali und Umkrystallisiren des zur Trockene gebrachten Salzes aus siedendem Alkohol dargestellt, bildet glänzende verlängerte Tafeln $C_{16}H_6(NO_4)KO_6 + 2\,HO$ (gefunden 6,63 und 6,77 bei 130 bis 140° entweichendes Wasser, berechnet 7,1 pC.; gefunden 16,18 u. 16,62 Kalium in dem so getrockneten Salz, berechnet nach $C_{16}H_6(NO_4)KO_6$ 16,62 pC.).

Nitranissaures Natron, ebenso dargestellt, krystallisirt bei dem Erkalten der heifsen wässerigen Lösung in gelben platten Nadeln (*a*), aus der heifsen weingeistigen Lösung in feinen gelben Nadeln (*b*); in beiden Formen ist es $C_{16}H_6(NO_4)NaO_6 + 2\,HO$ (es entwichen aus *a* bei 130° 7,27, aus *b* bei 160° 7,42 pC. Wasser, während sich 7,59 pC. berechnen; gefunden nach solchem Trocknen in *a* 10,04, in *b* 10,42 pC. Natrium, berechnet für das wasserfreie Salz 10,5 pC.).

Nitranissaurer Baryt wird aus nitranissaurem Ammoniak durch salpetersauren Baryt als weifser flockiger Niederschlag erhalten, welcher in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem jedoch bedeutend löslicher ist; aus letzterer Lösung setzen sich Flocken ab, die aus mikroscopischen Nadeln bestehen. Das lufttrockene Salz ist $C_{16}H_6(NO_4)BaO_6 + 4\,HO$ (gefunden 11,77 pC. bei 150° entweichendes Wasser, berechnet 11,9 pC.;. gefunden im getrockneten Salz 25,74 pC. Baryum, berechnet für das wasserfreie 25,89 pC.).

Nitranissaurer Strontian ist dem vorhergehenden Salze ähnlich und von entsprechender Zusammensetzung $C_{16}H_6(NO_4)SrO_6 + 4\,HO$ (gefunden 12,5 bei 142° entweichendes Wasser,

berechnet 13,05 pC.; gefunden im getrockneten Salz 17,89 pC. Strontium, berechnet für das wasserfreie 18,22 pC.).

Nitranissaurer Kalk scheidet sich bei dem Vermischen der Lösungen von nitranissaurem Natron und Chlorcalcium als krystallinischer Niederschlag aus, welcher aus Wasser umkrystallisirt mikroscopische biegsame Nadeln giebt. Das lufttrockene Salz ist $C_{16}H_6(NO_4)CaO_6 + 4\,HO$ (gefunden 9,4 bei 150⁰ entweichendes Wasser, berechnet 10,3 pC.; gefunden im getrockneten Salz 9,19 pC. Calcium, berechnet für das wasserfreie 9,25 pC.).

Nitranissaures Blei krystallisirt aus Wasser in wasserfreien Nadeln, die beim Glühen heftig explodiren (gefunden in Folge davon nur 33 pC. Blei, während sich nach $C_{16}H_6(NO_4)PbO_6$ 34,63 pC. berechnen).

Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Anissäure und Nitranissäure.

Bei der, durch schwache Erwärmung unterstützten, Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure auf Anissäure entstand eine zähe braune Masse, deren Lösung in Wasser von unzersetzter Anissäure abfiltrirt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt wurde. Diese Flüssigkeit wurde beim Eindampfen sauer reagirend und schied etwas braune Substanz ab; dann der freiwilligen Verdunstung überlassen, setzte sie eine unlösliche gelatinöse Masse ab. Die davon getrennte Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Baryt gekocht, das Filtrat*) erst mit wenig Weingeist versetzt, wo etwas zähe braune Masse sich ausschied, und dann mit vielem Weingeist vermischt, wo ein flockiger weifser, an der Luft leicht zerfliefsender Niederschlag entstand, welcher nach dem Aus-

*) Es gelang nicht, aus demselben krystallisirbare Natron- und Bleisalze zu bereiten.

waschen mit Weingeist, Auspressen zwischen Fliefspapier, Trocknen im leeren Raume über Schwefelsäure und dann bei 180° 37,08 pC. Baryum ergab, während sich nach der Formel $C_{16}H_6Ba_2O_6$, S_2O_6 37,32 pC. berechnen. Als ein Theil dieses Salzes vollständig mittelst Schwefelsäure zersetzt, dann eine gleiche Menge des unzersetzten Salzes zugefügt und die Mischung abgedampft wurde, setzte sich ein Barytsalz als weifse körnige Masse ab, welches nicht die Zusammensetzung des sauren Salzes $C_{16}H_7BaO_6$, S_2O_6 (wofür sich 22,87 pC. Baryum berechnen) hatte, sondern, verschiedene Male bereitet, 30,1 bis 30,7 pC. Baryum ergab; Engelhardt glaubt, dafs dieses Salz sich eher als $C_{16}H_6Ba_2O_6$, S_2O_6 + $C_{16}H_7BaO_6$, S_2O_6 betrachten lasse, wofür sich 30,8 pC. Baryum berechnen, und erinnert an das von Mendius*) dargestellte Kalisalz der Sulfosalicylsäure $C_{14}H_4K_2O_6$, S_2O_6 + $C_{14}H_5KO_6$, S_2O_6 + 2 HO.

Die Nitranissäure wird bei Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure vollständig zersetzt.

Ueber electrolytisch ausgeschiedenes Antimon;

nach *G. Gore* und *R. Böttger.*

G. Gore hatte vor einigen Jahren bereits angegeben**), dafs bei Einwirkung eines schwachen electrischen Stromes auf eine salzsaure Lösung von Dreifach-Chlorantimon, wenn das positive Polende aus metallischem Antimon und das negative aus Kupferblech besteht, das Antimon sich an dem letz-

*) Diese Annalen CIII, 59.

**) Phil. Mag. [4] IX, 73.

teren in Form einer silberglänzenden Platte ausscheidet, die bei Erschütterung oder Reiben mit einem harten Körper eine Explosion unter Zerspringen des Metalls, Bildung einer kleinen Dampfwolke, Licht- und Wärmeentwicklung zeigt. Dieselbe Eigenschaft fand er an dem aus einer Mischung gleicher Volume der salzsauren Chlorantimonlösung und gesättigter Chlorammoniumlösung electrolytisch abgeschiedenen Metall.

In einer neueren Mittheilung*) über electrolytisch abgeschiedenes Antimon gab Gore Folgendes an. Das aus einer Lösung von 5 Th. Brechweinstein und 5 Th. Weinsäure in einer Mischung von 2 Th. Salzsäure und 30 Th. Wasser abgeschiedene Metall zeigt eine silbergraue rauhe Oberfläche und strahlig-krystallinische Structur; sein spec. Gew. ist etwa 6,55. Das aus einer Lösung von 3 bis 4 Th. Brechweinstein und 1 Th. gewöhnlichem Chlorantimon abgeschiedene Metall hat hingegen das Ansehen und die Farbe von polirtem Stahl, zeigt amorphen Bruch und ergab das spec. Gew. 5,78. Das amorphe Antimon verhält sich in Säuren und Alkalien electropositiv gegen das krystallinische; es ist gegen letzteres auch thermoelectrisch positiv; beide Varietäten reduciren in eine Lösung von salpetersaurem Silber getaucht Silber. Das amorphe wie das krystallinische Antimon werden mit ungleicher Spannung ihrer Oberflächen abgeschieden, so dafs die Metallstücke oft nach allen Richtungen zerspringen. Dem amorphen Antimon, nicht dem grauen krystallinischen, kommt die Eigenschaft zu, bei dem Schlagen oder Erhitzen eine Molecularumlagerung zu erleiden, unter Erhöhung der Temperatur, welche bei massiven Stücken von 16° C. bis zu 230° und darüber (bis zum Schmelzen von Zinn) steigen kann. Bei dieser Molecularumlagerung werden etwas Chlorantimon und ein Gas durch die frei werdende Wärme ausgetrieben;

---

*) Chem. Gaz. 1858, 59.

das Antimon zeigt nachher nicht mehr die glänzende Stahlfarbe sondern ist mehr grau geworden, und der Bruch ist dann körnig und das spec. Gewicht erhöht, es ist der krystallinischen Varietät ähnlich geworden. Durch vorsichtiges Reiben dünner Stücke des amorphen Antimons unter kaltem Wasser liefs sich dasselbe ohne Abänderung seiner Eigenschaften als feines Pulver erhalten. Chlorantimon hängt dem Metall hartnäckig an und kann dem Pulver desselben nur durch wochenlanges Behandeln mit verdünnter Salzsäure entzogen werden.

R. Böttger*) hat, etwa gleichzeitig mit der letzteren Mittheilung Gore's, folgende Resultate seiner Untersuchungen über das electrolytisch abgeschiedene Antimon veröffentlicht, aus welchen er schliefst, dafs die Explodirbarkeit desselben keineswegs auf dem Uebergang aus einem besonderen allotropischen Zustand in einen anderen beruht.

Nach seinen Erfahrungen erhält man ein beim Ritzen augenblicklich, unter starker Erhitzung, zerplatzendes oder in Stücke stäubendes Antimon, wenn man sich zur Zerlegung des officinellen Chlorantimons von 1,350 spec. Gew. einer schwach und möglichst constant wirkenden Batterie irgend einer Art, aus etwa 2 oder 3 Plattenpaaren bestehend, bedient. Als positives Polende dient ein gröfseres Stück Antimon; an das negative war eine Reihe paralleler dünner Kupferdrähte befestigt, an welchen sich das Antimon allmälig in Form silberglänzender Stängelchen absetzte. Böttger stellte fest, dafs nicht etwa ein Eisengehalt der Lösung die Explodirbarkeit des sich abscheidenden Antimons bedingt; es gelang zwar nicht, bei der electrochemischen Zersetzung

*) Jahresber. des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M. f. 1856-1857, S. 21.

einer völlig eisenfreien, chemisch reinen Auflösung von Brechweinstein explosives Antimon zu erhalten, wohl aber wurde solches leicht erhalten bei der Anwendung einer chemisch reinen, völlig eisenfreien, aus s. g. Algarothpulver eigens bereiteten Chlorantimonlösung.

Böttger hatte früher *) vermuthet, die Explodirbarkeit des electrolytisch abgeschiedenen Antimons möge auf der Bildung eines festen Antimonwasserstoffs bei der Electrolyse beruhen. Er hält jetzt diese Annahme für unzulässig. Wird ein auf electrolytischem Wege erzeugtes Antimonstängelchen in Wasser von 12 bis 15° C. mit einem spitzen Eisen geritzt, so zerbröckelt es zwar dabei, doch ist weder eine Temperaturerhöhung noch eine Gasentwicklung oder eine sonstige auffallende Erscheinung wahrzunehmen. Wird hingegen ein solches Antimonstängelchen in vorher auf 75° erhitztem Wasser geritzt, so zerfällt es unter starkem Zischen in eine Menge kleinerer Stücke, das Wasser wird dabei von einem sich ausscheidenden weifsen flockigen Körper getrübt und reagirt augenblicklich auffallend sauer.

Bringt man in Wasser von 75° mehrere Antimonstängelchen durch Ritzen zum Zerfallen, so lassen sich darin leicht freie Salzsäure und s. g. Algarothpulver (Antimonoxychlorid) erkennen. Da das explosionsartige Zerspringen des electrolytisch abgeschiedenen Antimons auch durch Erhitzen auf 200° C. bewirkt werden kann, wurde die Erscheinung auf diese Weise eingeleitet und die dabei auftretenden Dämpfe in einer langen engen Glasröhre condensirt. Es ergab sich, dafs alles explosive Antimon bei dem Erhitzen wasserfreies Chlorantimon in wechselnden Mengen (3,0 bis 5,8 pC. vom Gewicht des angewendeten Antimons betragend) ausgab.

---

*) Pogg. Ann. XCVII, 334.

Das Chlorantimon ist nach Böttger in dem explosiven Antimon nicht etwa ein blofs zufälliger, rein mechanischer Gemengtheil. In kaltem Wasser lassen sich abgewaschene Antimonstängelchen, die wie oben angegeben dargestellt sind, zerstofsen, ohne dafs das Wasser getrübt oder sauer reagirend wird.

Die bei dem durch Ritzen eingeleiteten Zerspringen des electrolytisch gewonnenen Antimons eintretende Temperaturerhöhung steigt bis zu 250°; wird ein solches Antimonstängelchen mit Schiefsbaumwolle oder einem Stanniolstreifen umwunden und geritzt, so explodirt die Schiefsbaumwolle oder schmilzt das Zinn.

Das Zerspringen eines Antimonstängelchens erfolgt auch bei dem Durchleiten des galvanischen Stroms von drei Bunsen'schen Elementen, oder bei der Entladung einer kleinen Leydener Flasche durch das Antimon, oder wenn man dieses mit dem einen Ende der Inductionsspirale eines Ruhmkorff'schen Apparates in Verbindung setzt und dann das andere Ende des Inductionsdrahtes dem Antimonstängelchen so nahe bringt, dafs ein Funkenstrom entsteht; das Antimon zerstiebt dann augenblicklich, unter Ausstofsung einer grofsen Menge Chlorantimondampf.

In kaltem Wasser läfst sich electrolytisch gewonnenes Antimon, wie oben angegeben, zerkleinern, ohne das Wasser zu erwärmen oder zu trüben. Die so erhaltenen Bruchstücke aber zeigen nach dem Abtrocknen mit Fliefspapier bei dem Ritzen oder mit einem Hammer geschlagen das Zerstieben und die Entwickelung von Chlorantimondämpfen. — Explosive Antimonstäbchen liefsen sich ein halbes Jahr lang ohne Verlust dieser Eigenschaft aufbewahren.

Dafs die Chlorverbindung in der explodirenden Metallmasse eine Hauptrolle bei dem Phänomen des Verpuffens oder Zerstiebens spielt, folgert Böttger noch weiter daraus, dafs

überhaupt nur aus einer stark gesäuerten Chlorantimonlösung eine explodirende Metallmasse gewonnen werden könne. Aus Brechweinstein oder aus s. g. Schlippe'schem Salz erhielt er eine solche nicht. — Versetzt man eine officinelle Chlorantimonlösung so lange mit kohlensaurem Natron, bis die freie Salzsäure darin fast, jedoch nicht ganz neutralisirt ist, und zerlegt diese Chlorantimon-Chlornatriumlösung mittelst einer constant wirkenden schwachen Batterie, so erhält man eine silberglänzende metallische Ablagerung, die frei von Natrium ist, nicht bei schwachem Ritzen, wohl aber bei dem Erhitzen oder mit dem Hammer stark geschlagen unter Entwickelung von Chlorantimondampf zerstiebt.

Wenn man die Zerlegung der Chlorantimonlösung in der Art ausführt, dafs man die an das negative Polende befestigten Kupferdrähte, statt sie dem als positives Polende dienenden Antimonstücke direct in der Flüssigkeit gegenüber zu stellen, vielmehr in eine besondere mit derselben Chlorantimonlösung gefüllte poröse Thonzelle einsenkt, so erhält man keine explosive Metallmasse.

Untersuchungen über das Molybdän;
von *H. Debray* *).

Man findet jetzt in Frankreich im Handel unter der Bezeichnung „deutsche Molybdänsäure" ein wasserhaltiges saures molybdänsaures Natron, aus welchem man leicht Molybdänsäure und somit verschiedene Molybdänverbindungen dar-

*) Compt. rend. XLVI, 1098.

stellen kann. Ich will hier kurz das Verfahren angeben, nach welchem ich daraus reine Molybdänsäure gewonnen habe.

Das saure molybdänsaure Natron wurde mit einem gleichen Gewichte gepulverten Chlorammoniums gemengt in einem irdenen Tiegel bis zum Rothglühen erhitzt. Es bilden sich dabei Chlornatrium, Molybdänoxyd und metallisches Molybdän. Aber diese Substanzen sind nicht die einzigen bei dieser Operation entstehenden; unter anderen entsteht eine erhebliche Menge Schwefelmolybdän, dessen Bildung leicht erklärlich ist, wenn man berücksichtigt, dafs unter den in der s. g. deutschen Molybdänsäure als Verunreinigungen enthaltenen Salzen sich auch schwefelsaures Natron findet. Da der Schwefel zu dem Molybdän eine ganz besondere Verwandtschaft hat, so ist es begreiflich, dafs das schwefelsaure und das molybdänsaure Natron bei Einwirkung von Chlorammonium neben anderen Producten auch Chlornatrium und Schwefelmolybdän geben können. — Das Endresultat jener Operation ist somit ein Gemenge von reducirtem Molybdän, Molybdänoxyd und Schwefelmolybdän, welche unlöslichen Substanzen sich leicht mittelst Wasser von dem zugleich entstehenden Chlornatrium und den andern im angewendeten Rohmaterial enthaltenen löslichen Salzen befreien lassen. Im Anfang läuft das mit Salzen stärker beladene Wasser farblos ab, aber wenn das Auswaschen weiter vorgeschritten ist, zeigt das ablaufende Wasser eine bläuliche Färbung, welche die Auflösung einer gewissen Menge Oxyd anzeigt; doch ist der hieraus erwachsende Verlust allzu unbedeutend, als dafs sich eine Bearbeitung der Waschwasser auf Molybdän lohnte.

Das Molybdän, das Oxyd und die Schwefelverbindung, welche hierbei höchst fein zertheilt erhalten werden, verbrennen sehr leicht, selbst noch unter der Rothglühhitze.

Sie sind defshalb leicht zu Molybdänsäure umzuwandeln; damit die Umwandlung vollständig vor sich gehe, röstet man zweckmäfsig zuerst das Gemenge auf einem Röstscherben bei ziemlich niedriger Temperatur, damit man Nichts von der Säure verliere die bei Rothglühhitze flüchtig ist, und bringt dann das Product in ein Platinschiffchen, welches man in einem schwach geneigten, an seinen beiden Enden mit zwei irdenen Pfropfen lose verschlossenen Glasrohr zu starkem Rothglühen erhitzt. In dem schwachen Luftstrom, welcher in dem Rohr stattfindet, verflüchtigt sich die Molybdänsäure und setzt sich in dem oberen Ende des Rohrs in sehr schönen Krystallblättern ab, welche man bezüglich der Schönheit der Krystallisation sublimirtem Naphtalin vergleichen könnte. Bekanntlich ist dieses Verfahren, die Molybdänsäure durch Rösten darzustellen, zuerst von Wöhler zum Zweck der Gewinnung dieser Säure aus dem natürlichen Schwefelmolybdän in Anwendung gebracht worden; hierbei geht indessen die Operation bei weitem langsamer vor sich, als bei der Bearbeitung des Gemenges, welches in der oben angegebenen Weise dargestellt wurde.

Würde es sich darum handeln, in kurzer Zeit eine grofse Menge Molybdänsäure darzustellen, so könnte man das Gemenge mit concentrirter Salpetersäure behandeln. Die Einwirkung ist zuerst sehr lebhaft, aber um sie zu vervollständigen mufs man während einiger Zeit die Säure im Sieden erhalten. Nach diesem letzteren Verfahren läfst sich auch reine Molybdänsäure darstellen; doch habe ich mich desselben nur zur Bereitung solcher Säure bedient, die zur Darstellung von molybdänsauren Salzen diente. Ich habe lieber die in der ersterwähnten Weise bereitete Säure angewendet, wo ich, wie bei der Darstellung des metallischen Molybdäns, mit einem vollkommen reinen Präparat arbeiten wollte.

Metallisches Molybdän erhält man, indem man die Molybdänsäure mittelst Wasserstoff zuerst bei niedriger Temperatur reducirt und die Hitze dann, um die Reduction zu vollenden, bis zum Weifsglühen steigert. Das so erhaltene Metall ist äufserst fein zertheilt; es zeigt keine Spur von Schmelzung, ist nicht einmal zusammengebacken, wie es fein zertheiltes Platin unter solchen Umständen sein würde. In diesem Zustand ist das Molybdän bereits durch mehrere Chemiker, namentlich durch Berzelius und Bucholz, genau untersucht worden, und ich will hier bei der Angabe seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften, welche man in den Lehrbüchern der Chemie findet, nicht verweilen.

Anders ist es mit dem geschmolzenen Metall, welches bis jetzt noch nicht in ganz reinem Zustand dargestellt worden zu sein scheint. Bucholz giebt zwar an, Molybdän in rundlichen geflossenen Massen, mehrere Grm. schwer, in der Art erhalten zu haben, dafs er zweifach-molybdänsaures Kali in einem Kohlentiegel in dem Feuer eines gut ziehenden Windofens schmolz. Es ist mir indessen wahrscheinlich, dafs hier eine Verunreinigung zugegen war, welche die Schmelzbarkeit des Molybdäns vermittelte, und ich glaube, dafs diese meine Vermuthung weniger gewagt erscheint, wenn ich die Umstände näher angegeben habe, unter welchen es mir gelungen ist, dieses so strengflüssige Metall zu schmelzen.

Nachdem ich vergeblich versucht hatte, den von Bucholz angegebenen Versuch zu wiederholen, versuchte ich, das mittelst Wasserstoff reducirte Molybdän in einem aus dichter Kohle angefertigten, mit einem Ueberzug von Kalk versehenen Tiegel zu schmelzen, welchen ich in dem Feuer eines mit Coaksstückchen gespeisten Deville'schen Ofens er-

hitzte. Bekanntlich hat H. Sainte-Claire Deville*) in dem Feuer eines solchen Ofens Platin und selbst Quarz schmelzen können. Obwohl ich Uebung in der Handhabung dieses Apparates habe, war es mir doch unmöglich, nicht blofs das Molybdän zu schmelzen, sondern auch nur es zum Zusammenbacken zu bringen. Die Metalltheilchen schienen nicht im geringsten sich unter einander vereinigt zu haben. Andere Versuche, wobei verschiedene Schmelzmittel angewendet wurden, ergaben keinen besseren Erfolg. Ich wendete nun einen Apparat an, mittelst dessen man einen aus dichter Kohle angefertigten, durch eine aus Kalk bestehende Hülle geschützten Tiegel im Knallgasgebläse erhitzen kann, und wo sich leicht ein Hitzegrad erreichen läfst, bei welchem Rhodium schmilzt. Herr H. Sainte-Claire Deville und ich werden nächstens eine vollständige Beschreibung dieses Apparates und der damit angestellten Versuche veröffentlichen. Auf diese Weise und mit Anwendung verschiedener in hoher Temperatur sich nicht verflüchtigender Schmelzmittel, z. B. des Thonerde-Kalks, gelang es mir, doch nicht jedesmal mit Sicherheit, das Molybdän zu schmelzen; ich konnte mich überzeugen, dafs bei diesem ungemein hohen Hitzegrad auch Wolframmetall geschmolzen werden kann, doch noch schwieriger als Molybdän.

Das geschmolzene Molybdän, welches ich so erhielt, war nicht ganz rein; es enthielt 4 bis 5 pC. Kohlenstoff, wodurch seine Schmelzbarkeit vergröfsert wurde. Wie schwierig es aber überhaupt ist, geschmolzenes Molybdän darzustellen, leuchtet ein, wenn man bedenkt, dafs die Molybdänsäure flüchtig ist. Man mufs, um nicht alles Metall zu verlieren, es in Kohlentiegeln erhitzen, die ihm

*) Vgl. diese Annalen CII, 326. D. R.

zwar leider einen Kohlenstoffgehalt mittheilen aber es doch vor der oxydirenden Wirkung des Gasgemisches, in welchem das Erhitzen stattfindet, schützen. Würde man in dem Knallgasgebläse das Wasserstoffgas vorwaltend sein lassen, so würde dadurch die Temperatur so weit erniedrigt, dafs das Molybdän überhaupt dann nicht mehr zum Schmelzen käme.

Die geschmolzene Masse, welche ich erhielt, ist weifs; ihr Glanz nähert sich dem des Silbers. Sie ritzt das Glas und selbst den Topas leicht; man kann sie mittelst pulverförmigen Bors nicht poliren, sondern bei länger fortgesetzter Einwirkung nur zerbröckeln. Sie hat das spec. Gewicht 8,6, d. h. ein halb so grofses als Wolframmetall. Ihr chemisches Verhalten ist das des fein zertheilten Metalls; ich will dieses hier nicht weiter erörtern, sondern nur die Schwerschmelzbarkeit des Molybdäns nochmals hervorheben, bezüglich deren dieses Metall dem Wolfram näher steht, als man bisher geglaubt hatte.

Ich habe mich auch mit der Untersuchung einiger Molybdänverbindungen beschäftigt. Ich werde später die hierbei erlangten Resultate vollständiger mittheilen und will zunächst nur folgende hervorheben.

Läfst man Chlorwasserstoffgas über gelinde (auf 150 bis 200°) erwärmte Molybdänsäure streichen, so bildet sich eine weifse, krystallinische, sehr flüchtige und in Wasser leicht lösliche Substanz, deren Zusammensetzung durch die Formel MoO_3HCl oder $\left.\begin{matrix}MO_2\\Cl\end{matrix}\right\}HO$ ausgedrückt wird. Durch Hitze wird diese Substanz zu Chlorwasserstoff und Molybdänsäure zersetzt; sie läfst sich nur in einer Atmosphäre von Chlorwasserstoffgas verflüchtigen. Dampft man ihre Lösung ein, so bleibt nur amorphe Molybdänsäure zurück.

Diese Neigung der Molybdänsäure, sich mit anderen Säuren zu vereinigen, zeigt dieselbe auch gegen die Phosphorsäure, welche eine sehr beträchtliche Menge nicht verflüchtigter Molybdänsäure auflösen kann. Aber die so gebildete Verbindung läfst sich nicht in Krystallen erhalten; sie giebt bei dem Abdampfen nur eine syrupdicke Flüssigkeit. Die mit Ammoniak gesättigte Flüssigkeit giebt bei dem Erkalten schöne Krystalle eines Salzes mit zwei Säuren, welches eine ziemlich einfache Zusammensetzung zu haben scheint. Die Lösung dieses Salzes giebt auf Zusatz von Salpetersäure den gelben Niederschlag, welcher sich stets bei dem Zusammenbringen von Phosphorsäure und einer Lösung von molybdänsaurem Ammoniak in Salpetersäure bildet. Diese Substanz enthält eine gewisse Menge Ammoniak, welches man ihr durch Kochen mit Königswasser entziehen kann. Sie löst sich dann vollständig auf, und die Lösung giebt bei dem Erkalten schöne gelbe Krystalle von Molybdänsäurehydrat $MO_3, 2HO$. Diese Krystalle sind leichtlöslich in Wasser und lassen sich umkrystallisiren; doch gelang es mir nicht, ihnen auf diese Weise eine kleine (3 bis 4 pC. betragende) Menge Phosphorsäure zu entziehen, welche für ihre Bildung nothwendig zu sein scheint.

Ich will zum Schlusse noch eines neuen Productes erwähnen, das man durch Mischen concentrirter Lösungen von Schwefelammonium und molybdänsaurem Ammoniak bei niedriger Temperatur erhält. Es bilden sich nach einigen Augenblicken schöne goldgelbe Nadeln, welche Molybdänsäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak zu enthalten scheinen. Ich habe Ursache zu glauben, dafs andere Säuren analoge Verbindungen bilden können, und werde diesen Gegenstand weiter untersuchen.

Ausgegeben den 30. November 1858.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CVIII. Bandes drittes Heft.

Beiträge zur Theorie der Respiration;

von *Wilhelm Müller* *).

Die bisher gangbaren Annahmen über das Verhalten von Sauerstoff und Kohlensäure im Blut bei dem Respirationsprocefs haben in der letzten Zeit eine wesentliche Berichtigung erfahren. Während man früher ziemlich allgemein annahm, dafs der Sauerstoff im Blut einfach absorbirt enthalten sei, und für die Kohlensäure die Beobachtung an Lösungen doppelt-kohlensaurer Salze die Annahme einer chemischen Verbindung wahrscheinlich machte, stellte Lothar Meyer **), gestützt auf genaue, in Bunsen's Laboratorium vorgenommene Untersuchungen, den Satz auf : „dafs die Sauerstoffaufnahme im Blut nur zum geringsten Theil vom Druck dieses Gases, unter dem es mit dem Blut in Berührung kommt, abhängt, dafs dieselbe vielmehr durch eine wenn gleich schwache chemische Attraction bewirkt wird, während die Aufnahme und Ausgabe der Kohlensäure als ein einfacher Absorptionsvorgang erscheint.“ Für die Theorie

*) Aus den Verhandlungen der Wiener Academie mitgetheilt.

**) Die Gase des Blutes. Inauguraldissertation. Göttingen 1857. — Zeitschrift für rationelle Medicin. Neue Folge. Bd. VIII, S. 256.

der Respiration war es wichtig, die Meyer'schen Versuche auf das lebende Blut zu übertragen, und auf dem Wege des Experiments zu prüfen, ob bei der Athmung die von ihm aufgestellte Beziehung zwischen dem Blut einerseits und Sauerstoff und Kohlensäure anderseits wirklich volle Geltung hat. Ich versuchte diese Frage durch eine Reihe von Untersuchungen, welche ich im physiologischen Institut der k. k. Josephsacademie zu Wien anstellte, ihrer Lösung näher zu bringen, und freue mich, dem Vorstand dieses Instituts, Herrn Prof. Ludwig, für die auf's Liberalste gestattete Benutzung der reichlich gebotenen Hülfsmittel hiermit öffentlich meinen Dank aussprechen zu können.

Um bei der Erörterung der vorliegenden Frage die möglichste Genauigkeit einzuhalten, war es nothwendig, den Respirationsversuch mit dem physikalischen Absorptionsversuch möglichst in Uebereinstimmung zu bringen. Diefs schlofs von vornherein die Berührung der angewandten Gase mit allen anderen Flächen des Thierkörpers aufser der Lungenfläche aus. Um letztere aber allein mit dem Gase in Berührung zu bringen, mufste von den bisher bei Respirationsversuchen angewandten Methoden Umgang genommen werden, da sie diesen Zweck auf eine einfache und leicht zu handhabende Manier zu erreichen nicht gestatten. Es liefs sich dieser Forderung jedoch genügen dadurch, dafs die Luftröhre des zu untersuchenden Thieres geöffnet und mit einer vollkommen luftdicht eingebundenen Kanüle versehen wurde. Die Operation der Tracheotomie läfst sich an allen Thieren sehr leicht und ohne irgend welchen bemerkenswerthen Blutverlust ausführen; die Wunde selbst ist nur sehr klein, so dafs kein Grund zu der Annahme gegeben ist, dafs durch diesen Eingriff eine nachweisbare Alteration im Befinden des Thieres verursacht werde.

Die Kanüle fertigt man sich aus einer Glasröhre, indem

man sie an einer Stelle mäfsig auszieht und hierauf etwa 4 bis 6 Millimeter über der Verengerung abschneidet. Man schleift sodann das abgeschnittene Ende schief zu, um die Einführung zu erleichtern, während der engere, in Form eines Halses ausgezogene Theil dazu dient, dem Faden beim Einbinden einen möglichst festen unverrückbaren Halt zu geben. Man kann natürlich dieser Kanüle jede beliebige Form geben und durch Ausblasen verschiedene Sicherheitsvorrichtungen an derselben anbringen. Für die nachfolgenden Versuche war sie einfach rechtwinkelig gebogen und wurde nach der Einführung an ihrem freien Ende mit den nöthigen Apparaten in Verbindung gebracht.

Nächstdem erforderten die Versuche eine möglichst vollkommene Mischung der angewandten Gase. Ich hoffte sie in einigen zu diesem Zweck angestellten Vorversuchen einfach dadurch zu erreichen, dafs ich die Tracheakanüle durch einen Caoutchoucschlauch, der durch heifses Imprägniren mit Fett luftdicht gemacht worden war, geradezu mit dem als Athmungsraum dienenden Behälter in Verbindung setzte. Allein es zeigte sich, dafs die Athembewegungen des Thieres allein nicht hinreichen, die verdorbene und die zum Athmen noch brauchbare Luft hinreichend zu mischen; es stellten sich jedesmal auch bei grofsem Athmungsraum in unverhältnifsmäfsig kurzer Zeit alle Erscheinungen der beginnenden Erstickung ein.

Es mufste daher auf andere Mittel gedacht werden, um die möglichst vollkommene Mischung der Athmungsluft zu erzielen. Diefs wurde auf folgende Weise erreicht. Das freie Ende der in die Trachea eingebundenen Kanüle wurde mit einer gabelig sich theilenden Röhre von Metall luftdicht verbunden. Jedes der beiden Enden dieser Röhre wurde mit einem Ventil verbunden, welches der Luft nur nach einer Richtung den Durchgang gestattete. Diese Ventile waren

nach Art der Spritzflaschen construirt. Sie bestanden aus kleinen cylindrischen Gläschen von etwa 15 CC. Inhalt, welche einen engeren, gleichfalls cylindrischen Hals hatten. In diesen Hals wurde ein gut schliefsender Kork eingepafst, welcher doppelt durchbohrt war. In jede der Oeffnungen pafste genau der absteigende Schenkel einer rechtwinkelig gebogenen Glasröhre. Der eine dieser beiden Schenkel hatte annähernd die Länge des engen Halses, während der andere unmittelbar unter der unteren Fläche des Korkes abgeschnitten war. Nachdem der Kork und beide Glasröhren durch Siegellack vollkommen luftdicht mit dem Gläschen verbunden waren, wurde letzteres so weit mit Quecksilber gefüllt, bis die tiefere Röhre mit ihrem Ende in dasselbe eintauchte. Indem beide Gläschen in umgekehrter Stellung mit dem gabelförmigen Metallrohr in Verbindung gesetzt wurden, bedingten sie einen Luftstrom nach entgegengesetzten Richtungen, so dafs auf diese sehr einfache Weise die In- und Exspirationsluft unmittelbar vor der Tracheakanüle geschieden wurden, während die möglichst vollkommene Gasmischung im Athmungsraum selbst durch eine passende Vorrichtung sich erreichen liefs. Es ist sehr wichtig, die längere Röhre nicht tiefer als höchstens 1 bis 2 Millimeter in Quecksilber tauchen zu lassen, indem diefs für den vollkommenen Abschlufs nach einer Richtung hinreicht. Schon diese geringe Quecksilberhöhe führt ein Hindernifs ein, welches das Thier zu überwältigen hat und welches bei ungünstigen Umständen eine merkliche Ermüdung zur Folge haben kann. Für ein gesundes Thier und die kurze Dauer eines einzelnen Versuches ist dieser Einflufs natürlich verschwindend klein; er könnte dagegen sehr merklich werden bei schwächlichen Thieren und bei öfterem Experimentiren an demselben Thier.

Für die in Rede stehenden Versuche war aber dritte Bedingung die Kenntnifs des vorhandenen Partiardrucks jedes

der angewandten Gase. Diese Bedingung war erfüllt, wenn Luft von bekannter Zusammensetzung im abgeschlossenen Raum mit der Lungenfläche in Berührung gebracht wurde. Da wir wissen, dafs der eingeathmete Sauerstoff bei Pflanzenfressern in den Geweben sich alle oder doch nahezu alle in Kohlensäure verwandelt, so mufs die abgeschlossene Luft in ihrer Zusammensetzung durch den Athmungsprocefs in der Weise sich ändern, dafs mit dem Sinken des Partiardrucks vom Sauerstoff eine Erhöhung des Partiardrucks der Kohlensäure stattfindet. Würden auch noch Spuren von Sauerstoff hinreichen, das Leben zu unterhalten, so müfste, die Geltung des Meyer'schen Satzes angenommen, letzterer vollständig aus dem Athmungsraum verschwinden. Diefs ist aber erfahrungsgemäfs nicht der Fall. Wir können vielmehr das Leben betrachten als eine Function von der Geschwindigkeit des Sauerstoffeintritts in das Blut, und letztere ist offenbar abhängig von der Dichtigkeit des Sauerstoffs im Athmungsraum in so fern, als ein Sinken derselben unter eine gewisse Grenze die Aufnahme der zur Erhaltung des Lebens nothwendigen Menge in der Zeiteinheit nicht mehr gestattet. Dabei ist aber zu bedenken, dafs das Leben nicht momentan zu Grunde geht, wenn der Sauerstoffgehalt des Blutes oder des Athmungsraums unter einen gewissen Werth herabsinkt, weil die thierischen Gewebe stets noch eine gewisse Menge disponiblen Sauerstoff enthalten, welcher ihre Lebensäufserungen für kurze Zeit zu erhalten im Stande ist. Genügt nun diese Zeit, um während derselben alle Luft des Athmungsraums, wenn sie die zum Leben nothwendige Sauerstoffmenge auch nicht mehr besitzt, bei gegebener Athemfolge und Athemtiefe mit dem Blut in Berührung zu bringen, so ist die Möglichkeit vorhanden, dafs aller Sauerstoff aus dem Athmungsraum verschwindet, während im anderen Fall

nur ein Herabsinken seines Werthes bis zu einer gewissen Gröfse zur Beobachtung kommen kann.

Einen sehr wichtigen Einflufs müssen natürlich nach dem eben Erörterten auf letztere Gröfse haben einmal die Gröfse des Athmungsraums und zweitens die allenfallsige Ermüdung des Thieres. Der Einflufs von beiden springt in die Augen; je gröfser das Volum der zur Erhaltung des Lebens untauglichen Luft, um so weniger wird das Thier im Stande sein, sie noch vollständig durch seine Lunge zu treiben; je gröfser die Ermüdung, um so unvollkommener werden die Athemzüge und damit um so kleiner die Berührungsfläche zwischen Luft und Blut.

Endlich kommt für die in Rede stehende Untersuchung noch in Betracht der Partiardruck der gebildeten Kohlensäure im Luftraum. Bei gegebenem Sauerstoffvolum ist er, die Richtigkeit des Meyer'schen Satzes auch für die Kohlensäure angenommen, da der Sauerstoff sich innerhalb der Beobachtungsfehler vollständig in Kohlensäure umsetzt, abhängig von dem Verhältnifs der gebildeten Kohlensäure (des verschwundenen Sauerstoffs) zur jeweiligen Kohlensäurespannung im Blut. Letztere ist aber, wie wir durch die Versuche von Vierordt*) und Becher**) wissen, nach Zeit und Umständen eine variabele; dasselbe wird mithin bei gleichem Sauerstoffvolum für den Athmungsraum der Fall sein müssen. Eine nothwendige Consequenz der Annahme, dafs die Kohlensäure einfach dem Absorptionsgesetz gehorcht, ist ferner, dafs die Kohlensäurespannung im Blut steigen mufs, wenn bei fortlaufender Neubildung ihr Austritt aus dem Blute durch einen entsprechenden Druck in der äufseren Luft gehindert wird; dafs endlich Kohlensäure aus

---

*) Physiologie des Athmens. Karlsruhe 1845.

**) Studien über Respiration. Züricher Mittheilungen. 1855.

dieser in das Blut übertritt, wenn der Partiardruck der Kohlensäure in der Luft den im Blute überwiegt.

In wie weit diese Folgerungen durch den Versuch bestätigt wurden, zeigen die sogleich mitzutheilenden Resultate. Es erübrigt mir noch, vorher über die Versuchsmethode und über die Ausführung das Nöthige mitzutheilen.

Als Athmungsraum dienten cylindrische Gläser oder Flaschen von verschiedenem Rauminhalt. Der Hals tauchte in das als Sperrflüssigkeit dienende Quecksilber. Der Boden des Gefäfses wurde mit zwei Oeffnungen durchbohrt und in jede dieser Oeffnungen eine Glasröhre möglichst genau eingeschliffen und eingekittet, die Verbindungsstelle überdiefs äufserlich mit Siegellack umgeben. Das aufserhalb des Gefäfses befindliche Ende der Glasröhren war wie bei den Ventilen rechtwinkelig gebogen und wurde mit den Ventilröhren durch Caoutchouc luftdicht verbunden. Die in das Gefäfs selbst einmündenden Enden der Röhren hatten, um eine möglichst vollkommene Luftmischung zu erzielen, eine ungleiche Länge. Die Röhre, welche die Exspirationsluft in das Gefäfs leitete, mündete über dem Halse aus, während die andere, durch welche das Thier frische Luft einzog, kurz unter dem Boden des Gefäfses abgeschnitten war. Das Gefäfs wurde durch einen passenden Halter senkrecht im Quecksilber gehalten. Einmal durch die ungleiche Länge der beiden Röhren, dann aber durch die mit den Raumveränderungen der Luft im Gefäfs bei In- und Exspiration synchronisch stattfindenden Schwankungen des Quecksilberspiegels wurde eine vollständige Mischung der Luft dieses Raums erzielt. Ist das Gefäfs nicht zu dick in seiner Wandung, so ist es leicht, dasselbe so tief in das Quecksilber einzutauchen, dafs es darauf gleichsam schwimmt; es erwächst daraus der Vortheil, dafs das Gefäfs selbst durch abwechselnde Hebungen und Senkungen den Veränderungen des Luftvolums folgt,

so dafs das Thier keine irgend nennenswerthen Anstrengungen beim Athmen zu machen braucht. Der Rauminhalt der Gefäfse wurde natürlich vor den Versuchen festgestellt. Durch die Verbindungsschläuche, sowie durch die beiden Ventile war allerdings eine kleine Ungenauigkeit in die Berechnung des Luftvolums eingeführt. Für das relative Verhältnifs der Gase war diese vollkommen gleichgültig. Bei den Bestimmungen der absoluten Mengen konnte sie aber vernachlässigt werden, da der Athmungsraum so grofs genommen wurde, dafs diese Ungenauigkeit keinen mefsbaren Fehler in der Berechnung herbeiführen konnte. Zu den letzteren Bestimmungen diente eine cylindrische Flasche mit langem conischem Hals, der mit Theilstrichen versehen war, welche je 5 CC. entsprachen. — Diese Vorrichtungen wurden zu jedem Versuch vollständig zusammengestellt, die Caoutchoucverbindungen nach Art der Elementaranalyse mit Seidenfäden befestigt und das Ganze hierauf auf luftdichten Schlufs geprüft. Die Luft im Gefäfs wurde durch einige Tropfen Wasser mit Wasserdampf gesättigt, das Gefäfs senkrecht in Quecksilber gestellt und das Volum aus der Entfernung abgelesen. Hierauf wurde dem Thier die Trachea geöffnet, die Kanüle luftdicht eingebunden und das Thier an den Apparat gebracht. Zur bestimmten Zeit wurde das Metallrohr mittelst eines dickwandigen Caoutchoucrohrs mit der Kanüle in Verbindung gesetzt und das Thier athmen gelassen.

Nach Beendigung des Versuchs wurden die beiden den Athmungsraum mit den Ventilen verbindenden Caoutchoucröhren durch Klemmen rasch abgeschlossen, wie sie Lothar Meyer für ähnliche Zwecke benutzte. Das Glas wurde hierauf wieder senkrecht in das Quecksilber gestellt, so dafs der Spiegel innen und aufsen in gleichem Niveau stand, und mindestens 15 Minuten gewartet, um die Temperatur der enthaltenen Luft mit der umgebenden möglichst zur Aus-

gleichung kommen zu lassen; hierauf die Ablesung nach dem Versuch vorgenommen. Die Differenz der beiden Volumina bei gleicher Temperatur und gleichem Druck ergab die Menge des verschwundenen Gases.

Ist diefs Alles mit der gehörigen Vorsicht beendigt, so gelingt es leicht, Proben von der rückständigen Luft in Absorptionsröhren überzufüllen und dann nach den bekannten Methoden der Gasanalyse weiter zu untersuchen. Die einzige Abweichung von den in Bunsen's Abhandlung ausführlich erörterten Methoden, welche bei den nachstehenden Analysen nöthig war, erheischte die Erzielung einer möglichst gleichmäfsigen Temperatur, indem zur Ausführung der Analysen kein eigenes Zimmer zu Gebote stand. Zu diesem Ende wurde ein grofser viereckiger eiserner Behälter construirt, der auf einem 1' hohen hölzernen Tisch mit Rollen ruhte. Die beiden breiteren Seiten dieses Behälters hatten je ein zwei Dritttheile der Breite einnehmendes Fenster von Spiegelglas, welches so weit herabreichte, dafs die in den Behälter versenkte Wanne mit den Mefsinstrumenten u. s. w. soweit als nöthig sichtbar blieb, und von denen eines eine Centimetertheilung trägt. In diesen Behälter, der in entsprechender Höhe mit Wasser gefüllt wurde, wurde die gleichfalls eiserne Quecksilberwanne so oft als nöthig mittelst einer an der Decke und der Seitenwand des Zimmers angebrachten Rollenvorrichtung eingesenkt. Die Ablesung konnte an den im Behälter befindlichen Instrumenten ohne alle Schwierigkeit mittelst des Fernrohrs vorgenommen werden. Die Gase in den Mefsröhren hatten bei dieser Vorrichtung stets in spätestens einer Viertelstunde ihre Temperatur mit der des umgebenden Wassers vollständig ausgeglichen. Der Stand des Wasserspiegels im Behälter über dem Quecksilberniveau der Wanne konnte an der eingeätzten Centimeterscala des Fensters abgelesen werden; auf Quecksilberdruck bei 0° reducirt und zu

dem jeweiligen Barometerstand addirt gab er den Druck, unter welchem das Gas gemessen wurde.

Von der zu Gebote stehenden Luft wurden, so weit es Zeit und Raum gestatteten, Doppelanalysen ausgeführt, die wo möglich verschiedenen Tiefen des Gefäfses entnommen waren. Die mitzutheilenden Zahlen zeigen, dafs auch bei einzelnen Analysen die gefundene und die wahre Zusammensetzung der Luft sich höchstens innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen unterscheiden kann.

Die Versuchsreihe, welche ich zuerst mittheilen werde, bezieht sich hauptsächlich auf das Verhalten des Sauerstoffs und auf die Grenze, bis zu welcher er in einem gegebenen Luftvolum durch den Athmungsprocefs herabgedrückt werden kann. Es sind diese Versuche dem Principe nach nicht neu; Berthollet *), Schübler **), Legallois ***), Allen und Pepys †) und in jüngster Zeit Bernard ††) haben sich mit dieser Frage beschäftigt. Eine Prüfung und Bestätigung der von diesen Forschern gewonnenen Resultate war wünschenswerth wegen der weniger vollkommenen analytischen Hülfsmittel der früheren Zeiten; die Versuche Bernard's, so werthvoll sie in mancher Beziehung sind, bieten leider sowohl hinsichtlich der Methode als hinsichtlich der Ausführung der Analysen zu wenig Garantie für ihre Zuverlässigkeit, als dafs sie eine experimentelle Prüfung für überflüssig könnten erscheinen lassen.

Die Erscheinungen, welche die Thiere bei diesen Versuchen darboten, waren stets dieselben und nur der Zeit

---

*) Schweigger's Journal I.

**) Schweigger's Journal III, 297.

***) Annales de chimie et physique IV, 120.

†) Schweigger's Journal I, 182.

††) Leçons sur les effets des sustances toxiques. Paris 1857.

nach verschieden, je nach der Gröfse des Athmungsraums. Die Thiere athmeten Anfangs eben so ruhig fort wie in atmosphärischer Luft; nach einiger Zeit wurden sie unruhig und die Respiration häufiger; diese Unruhe wurde bald von convulsivischen Bewegungen der Respirations- und Extremitätenmuskeln gefolgt. Sobald diese eintraten, wurden die sichtbaren Schleimhäute mehr und mehr bläulich, zugleich nahmen die Athembeschwerden mehr und mehr an Intensität zu und mit ihnen die allgemeinen clonischen Krämpfe, bis letztere die höchste Höhe erreicht hatten, worauf die Respiration immer langsamer, aussetzender wurde, bis sie endlich ganz aufhörte, zugleich mit dem Verschwinden des Herzschlags und der Reflexe bei Berührung der Cornea. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten war, wurden die Caoutchoucröhren, welche die beiden Ventile mit dem Athmungsraum verbanden, durch die oben angegebenen Klemmen rasch abgeschlossen, hierauf die Verbindung des Apparats mit der Tracheakanüle aufgehoben, und versucht, durch künstliche Respiration das Thier wieder zum Leben zu bringen. Bei einiger Uebung gelingt letzteres fast ohne Ausnahme, wie Bernard ganz richtig angiebt, indem zuerst an den Muskeln des Halses einzelne Bewegungen sichtbar werden, die sich in Form leichter Zuckungen weiter verbreiten, und der Herzschlag fühlbarer wird, worauf dann erst langsamer, dann immer rascher erfolgende Athemzüge sich einstellen, die sich in kurzer Zeit von normalen Athembewegungen in Nichts mehr unterscheiden.

Bei allen diesen Versuchen beobachtet man eine Verminderung des Luftvolums, eine von fast allen Beobachtern constatirte Thatsache. Der schädliche Einflufs, den diese Verminderung ausüben könnte, mufs natürlich eliminirt werden durch Nachgiefsen von Quecksilber in das als Wanne dienende Gefäfs, in welches der Luftbehälter gesetzt wird,

oder dadurch, dafs man letzterem von vorneherein eine solche Stellung giebt, dafs er durch sein eigenes Gewicht bei eintretender Verkleinerung des Athmungsraums tiefer in das Quecksilber eintaucht. Der Inhalt des Luftraums hatte im Anfang der nachstehenden Versuche die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft. Das Uebrige wird bei den einzelnen Versuchen angegeben werden.

Versuch 1. 25. Februar 1858.

Erwachsenes Kaninchen, im abgeschlossenen Raum von 125 CC. athmend bis zu heftigen Suffocationszufällen. Dauer des Versuchs 4 Minuten. Die Analyse der Endluft giebt folgende Resultate:

Absorptionsrohr I.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum	174,35	682,96	11,6	114,23 *)
Mit ClCa getrocknet . . .	176,68	685,14	15,4	114,55
Nach Absorption der C̈. .	159,52	667,76	8,4	103,33
Absorptionsrohr IV.				
Anfangsvolum	116,7	730,77	11,6	81,89
Mit ClCa getrocknet . . .	118,4	738,39	15,4	82,70
Nach Absorption der C̈. .	107,3	716,41	8,4	74,57
Eudiometer I.				
Anfangsvolum	144,09	506,43	9,8	70,44
Mit Wasserstoff	283,76	639,89	8,8	175,91
Mit Knallgas	359,40	702,41	13,1	240,90
Nach der Explosion . . .	286,19	627,16	15,0	170,15

Die Zusammensetzung der Luft ist:

	I.	II.	Mittel	
C̈	9,79	9,83	9,81	pC.
O	—	2,45	2,45	„
N	—	87,72	87,74	„

*) Die Correctionen des Meniscus und der Calibrirungstabelle, des Drucks u. s. w., sind in den Zahlen schon enthalten. Die Anfangsvolumina in den Absorptionsröhren sind als trockenes Gas berechnet.

Das Thier wurde hierauf mit einem reines Sauerstoffgas enthaltenden Luftraum von etwa 300 CC. in Verbindung gesetzt. Es erholte sich hier sehr rasch und brachte etwa $^2/_5$ der enthaltenen Luft zum Verschwinden. Der Versuch mufste sodann wegen eines Fehlers am Apparat unterbrochen werden. Das Thier wurde kurze Zeit an freier Luft athmen gelassen und hierauf neuerdings mit dem vorigen Raum in Verbindung gesetzt, dessen Luft erneuert war, bis es vollständig erstickte, was nach 5 Minuten eingetreten war.

Versuch 2. Endluft.

Absorptionsrohr I.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum	148,9	729,47	11,6	104,20
Mit ClCa getrocknet .	149,3	737,39	15,4	104,22
Nach Absorption der $\ddot{C}$	134,8	717,16	8,4	93,79
Absorptionsrohr III.				
Anfangsvolum . . .	126,4	667,10	11,6	80,88
Mit ClCa getrocknet .	126,6	678,56	15,4	81,346
Nach Absorption der $\ddot{C}$	113,8	661,23	8,4	73,004
Eudiometer III.				
Anfangsvolum . . .	272,66	543,50	9,4	143,27
Mit Wasserstoff . . .	383,25	644,59	8,6	239,50
Mit Knallgas	448,57	693,96	13,1	297,03
Nach der Explosion .	385,71	634,97	11,8	234,77

Die Luft enthielt :

	I.	II.	Mittel
$\ddot{C}$	10,00	10,25	10,12 pC.
O	—	0,99	0,99 „
N	—	88,76	88,89 „

Versuch 3. 7. Juni 1858.

Erwachsenes Kaninchen, mit demselben Luftraum. Die Luft des ersten Versuchs geht beim Umfüllen verloren.

Nach einer Viertelstunde Wiederholung des Versuchs. Dauer 4 Minuten. Das Thier wird durch künstliche Respiration wieder belebt.

Absorptionsrohr I.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum getrocknet	125,346	649,72	22,6	75,214
Nach Absorption der C̈	115,067	640,41	22,2	68,047
Eudiometer I.				
Anfangsvolum	150,00	503,77	23,1	69,674
Mit Wasserstoff	204,11	557,39	23,7	104,69
Mit Knallgas	307,92	630,39	23,4	178,80
Nach der Explosion . .	198,85	551,01	24,1	100,73
Mit Luft	324,40	673,86	24,5	200,62
Mit Knallgas	370,20	692,43	25,0	234,85
Nach der Explosion . .	268,80	617,79	26,0	151,27
Absorptionsrohr II.				
Anfangsvolum getrocknet	105,04	644,92	22,6	62,818
Nach Absorption der C̈	94,90	646,59	22,2	56,754
Eudiometer II.				
Anfangsvolum	80,80	423,36	23,7	31,476
Mit Wasserstoff . . .	115,00	457,57	24,5	48,291
Mit Knallgas	179,82	521,52	24,8	85,980
Nach der Explosion . .	111,80	453,87	24,5	46,465
Mit Luft	223,26	564,07	24,8	115,460
Mit Knallgas	261,67	602,70	24,8	144,660
Nach der Explosion . .	189,88	531,48	25,1	92,426

Die Endluft enthielt:

	I.	II.	Mittel	
C̈	9,52	9,65	9,58	pC.
O	1,71	1,74	1,73	„
N	88,77	88,63	88,69	„

Versuch 4. Dasselbe Thier wird nach viertelstündiger Ruhe an denselben Luftraum gebracht. Nach 2 Minuten beginnende Suffocation; nach 4 Minuten Aufhören der Respiration, Unempfindlichkeit der Cornea. Das Thier wird durch künstliche Respiration wieder belebt.

Absorptionsrohr III.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum getrocknet	166,8	739,92	22,5	114,04
Nach Absorption der C̈	152,1	740,51	22,1	104,21
Eudiometer III.				
Anfangsvolum	177,77	534,45	23,1	87,602
Mit Wasserstoff	235,42	591,86	23,7	128,22
Mit Knallgas	345,50	722,62	23,4	223,16
Nach der Explosion . .	228,72	584,97	24,1	122,95

Die Luft enthielt :

C̈	8,62 pC.
O	1,82 „
N	89,86 „

Versuch 5. Dasselbe Thier wird nach 20 Minuten nochmals an den Luftraum gebracht. Dauer abermals 4 Minuten. Längere Zeit fortgesetzte künstliche Respiration stellt auch dieſsmal das Thier wieder her.

Absorptionsrohr IV.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum getrocknet	66,2	668,51	22,5	42,127
Nach Absorption der C̈	61,4	661,26	22,2	38,680
Eudiometer III.				
Anfangsvolum	180,94	525,78	24,5	87,307
Mit Wasserstoff	230,75	575,86	24,8	121,305
Mit Knallgas	307,90	651,74	24,8	184,060
Nach der Explosion . .	224,23	568,13	25,1	116,670

Die Luft enthielt :

C̈	8,18 pC.
O	1,61 „
N	90,21 „

Versuch 6. 11. Juni 1858.

Erwachsenes Kaninchen, an demselben Luftraum. Dauer des Versuchs 5 Minuten.

Absorptionsrohr I.	Volum	Druck	°C.	Versuch bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum	195,700	701,60	23,5	126,43
Mit ClCa getrocknet . .	193,000	717,49	24,7	126,34
Nach Absorption der C̈	170,805	712,87	25,4	111,40
Eudiometer III.				
Anfangsvolum	176,75	614,08	25,3	99,33
Mit Wasserstoff . . .	247,92	596,36	25,0	135,51
Mit Knallgas	371,78	716,47	26,1	243,48
Nach der Explosion . .	238,89	587,99	25,3	128,56
Mit Luft	337,01	684,98	25,6	210,94
Mit Knallgas	390,20	720,32	25,7	256,91
Nach der Explosion . .	284,06	631,25	25,9	163,79

Dieſs ergiebt die Zusammensetzung :

C̈ 11,82 pC.
O 2,07 „
N 86,11 „

Versuch 7. Nach 15 Minuten wird der Versuch mit dem Thier wiederholt. Die Respiration ist etwas beschleunigter. Dauer des Versuchs 5 Minuten. Künstliche Respiration bringt das Thier wieder zum Leben.

Absorptionsrohr I.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum	216,6	700,92	23,5	139,79
Mit ClCa getrocknet . .	212,9	715,79	24,7	139,76
Nach Absorption der C̈ .	183,2	747,22	25,4	125,23
Eudiometer I.				
Anfangsvolum	67,7	492,81	25,3	30,488
Mit Wasserstoff	103,6	450,49	25,0	42,759
Mit Knallgas	175,3	501,27	26,1	80,209
Nach der Explosion . .	99,8	431,25	27,2	39,958

Die Luft enthielt:

C̈ 10,39 pC.
O 2,74 „
N 86,87 „

Versuch 8. Nach einer Viertelstunde derselbe Versuch an demselben Thier. Dauer 5 Minuten 20 Secunden.

Absorptionsrohr III.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum	179,4	717,00	23,5	117,51
Mit ClCa getrocknet . .	175,4	730,56	24,7	117,51
Nach Absorption der C̈	160,7	732,78	25,4	107,74
Eudiometer I.				
Anfangsvolum	128,80	472,68	26,3	55,53
Mit Wasserstoff	187,77	534,67	25,6	91,79
Mit Knallgas	230,41	548,20	26,0	115,34
Nach der Explosion . .	182,14	527,93	26,5	87,65

Die Luft enthielt:

C̈ 8,31 pC.
O 2,27 „
N 89,42 „

Versuch 9. Erwachsenes Kaninchen an demselben Luftraum. Mehrere Versuche, welche rasch nach einander vorgenommen werden, so dafs zwischen jedem nur 5 bis 7 Minuten liegen. Erster Versuch. Dauer 4 Minuten.

Absorptionsrohr I.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum	190,024	728,43	18,2	129,71
Mit ClCa getrocknet . .	190,084	738,64	22,9	129,55
Nach Absorption der C̈	167,345	733,54	23,45	113,08
Eudiometer III.				
Anfangsvolum	189,01	630,21	23,3	109,82
Mit Wasserstoff . . .	226,88	661,78	24,1	137,95
Mit Knallgas	284,30	680,53	24,2	177,74
Nach der Explosion . .	215,38	650,54	24,1	128,75

Die Luft enthielt :

C̈ 12,71 pC.
O 2,43 „
N 84,86 „

Versuch 10. Dasselbe Thier an demselben Luftraum; nach 7 Minuten. Dauer des Versuchs 5 Minuten 15 Secunden.

Absorptionsrohr III.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum	175,2	751,13	18,2	123,38
Mit ClCa getrocknet . .	175,0	764,48	22,9	123,43
Nach Absorption der C̈ .	163,0	745,49	23,45	112,17
Eudiometer I.				
Anfangsvolum	155,80	579,44	21,7	83,63
Mit Wasserstoff	226,48	650,85	21,6	136,60
Mit Knallgas	290,10	670,43	21,6	186,09
Nach der Explosion . .	210,57	634,83	21,6	123,88

Die Luft enthielt :

C̈ 9,12 pC.
O 4,62 „
N 86,26 „

Versuch 11. Derselbe Versuch wird mit demselben Thier noch fünfmal wiederholt; es gelingt jedesmal, durch künstliche Respiration das Thier zu beleben; doch mufs sie bei

den letzten Versuchen längere Zeit fortgesetzt werden. Im 7. Versuch, der 5 Minuten dauert, stirbt das Thier.

Absorptionsrohr I.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum	162,2	714,90	22,7	107,05
Mit ClCa getrocknet . .	158,5	730,19	22,1	107,07
Nach Absorption der C̈	148,1	715,03	22,8	97,705
Eudiometer I.				
Anfangsvolum	205,02	652,23	23,3	123,29
Mit Wasserstoff	280,37	720,65	24,1	185,67
Mit Knallgas	352,10	740,31	24,1	239,53
Nach der Explosion . .	248,83	689,58	24,1	157,68
Absorptionsrohr II.				
Anfangsvolum	140,0	718,04	22,7	93,013
Mit ClCa getrocknet . .	139,5	720,21	22,1	92,950
Nach Absorption der C̈ .	129,5	709,37	22,8	84,863
Eudiometer I.				
Anfangsvolum	216,85	659,41	22,2	132,25
Mit Wasserstoff	288,93	730,97	22,1	195,39
Mit Knallgas	352,72	746,23	22,0	243,58
Nach der Explosion . .	255,64	697,41	21,7	164,92

Die Zusammensetzung der Luft ist:

	I.	II.	Mittel
C̈	8,74	8,70	8,72 pC.
O	6,90	7,00	6,95 „
N	84,36	84,30	84,33 „

Versuch 12. Erwachsenes Kaninchen. Im Curs von Prof. Ludwig an denselben Apparat gebracht. Dauer des Versuchs 4 Minuten.

Absorptionsrohr I.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum	220,9	716,46	21,2	146,87
Mit ClCa getrocknet . .	216,1	733,43	20,5	147,43
Nach Absorption der C̈ .	207,8	702,73	25,2	133,70
Eudiometer III.				
Anfangsvolum	237,57	577,31	23,6	126,25
Mit Wasserstoff	269,22	607,02	23,7	150,39
Mit Knallgas	324,60	622,82	24,1	185,80
Nach der Explosion . .	256,77	592,95	23,6	140,15

Die Luft enthielt :

Č	9,31	pC.
O	2,44	„
N	88,52	„

Versuch 13. 5. Juli 1858.

Kaninchen mit einem abgeschlossenen Luftraum von 500 CC. in Verbindung gesetzt. Dauer des Versuchs 9 Minuten.

Absorptionsrohr II.	Volum	Dauer	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum	146,88	665,03	22,5	90,240
Mit ClCa getrocknet . .	142,51	683,17	18,7	91,119
Nach Absorption der C̈ .	133,43	667,11	24,4	81,720
Eudiometer II.				
Anfangsvolum	136,38	510,32	23,1	64,298
Mit Wasserstoff . . .	166,76	540,13	22,95	83,085
Mit Knallgas	217,40	564,03	23,0	113,100
Nach der Explosion . .	155,27	528,29	22,8	75,710
Absorptionsrohr IV.				
Anfangsvolum	127,4	743,03	22,5	87,42
Mit ClCa getrocknet . .	121,6	761,67	18,7	86,68
Nach Absorption der C̈ .	113,6	745,67	24,4	77,76
Eudiometer III.				
Anfangsvolum	295,40	628,88	23,7	171,06
Mit Wasserstoff	365,28	694,48	23,8	233,48
Mit Knallgas	440,34	715,12	23,8	289,67
Nach der Explosion . .	344,54	673,31	24,0	213,38

Die Luft enthielt :

	I.	II.	Mittel	
Č	10,31	10,29	10,30	pC.
O	3,42	3,50	3,46	„
N	86,27	86,21	86,24	„

Versuch 14. Dasselbe Thier nach Verlauf einer Viertelstunde an demselben Luftsraum. Dauer des Versuchs 9 Minuten.

Absorptionsrohr III.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum	141,40	688,62	22,5	89,96
Mit ClCa getrocknet . .	136,40	706,02	18,7	90,04
Nach Absorption der C̈ .	130,56	693,49	24,4	83,11

Eudiometer III.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum	149,79	546,54	23,1	75,585
Mit Wasserstoff	189,70	582,79	22,95	102,904
Mit Knallgas	228,23	603,82	23,0	127,110
Nach der Explosion . .	176,49	569,61	22,8	92,896

Diefs giebt:

C̈	7,69	pC.
O	3,72	„
N	88,59	„

Versuch 15. Derselbe Versuch nach einer weiteren Viertelstunde an demselben Thier. Dauer 8 Minuten. Das Thier wird auch diefsmal durch künstliche Respiration zum Leben gebracht.

Absorptionsrohr VII.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum	84,64	600,56	23,7	46,770
Mit ClCa getrocknet . .	82,60	617,89	22,2	47,202
Nach Absorption der C̈ .	76,50	611,70	22,3	43,256
Eudiometer I.				
Anfangsvolum	76,383	446,82	23,5	31,428
Mit Wasserstoff	117,490	481,16	23,8	52,002
Mit Knallgas	178,190	522,13	23,8	85,580
Nach der Explosion . .	111,360	474,87	24,0	48,612
Absorptionsrohr VIII.				
Anfangsvolum	188,02	641,89	23,7	111,06
Mit ClCa getrocknet . .	183,12	657,25	22,2	111,31
Nach Absorption der C̈	171,48	645,58	22,7	102,09
Eudiometer II.				
Anfangsvolum	179,99	534,26	23,6	88,531
Mit Wasserstoff	219,99	583,43	23,7	118,110
Mit Knallgas	291,42	624,23	24,1	167,170
Nach der Explosion . .	210,163	560,94	23,6	108,515

Die Luft enthielt:

	I.	II.	Mittel
C̈	8,35	8,28	8,31 pC.
O	3,29	3,31	3,30 „
N	88,36	88,41	88,39 „

Die folgenden Versuche wurden mit einem gröfseren Luftbehälter ausgeführt, welcher eine Theilung von 5 zu

5 Cubikcentimetern am Halse trug und das Volum der Athmungsluft vor und nach dem Versuch mit hinreichender Genauigkeit abzulesen gestattete.

Versuch 16. 20. Juli 1858.

Erwachsenes Kaninchen in atmosphärischer Luft. Dauer des Versuchs 10 Minuten. Volum der Luft im Beginn 750 CC., nach Beendigung 716 CC. Das Thier kann durch künstliche Respiration nicht mehr zum Leben gebracht werden.

Absorptionsrohr III.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum	161,00	709,66	24,5	104,86
Mit ClCa getrocknet . .	157,40	728,47	24,5	105,23
Nach Absorption der C̈ .	142,25	715,501	24,0	93,56
Eudiometer II.				
Anfangsvolum	161,60	526,73	23,95	76,802
Mit Wasserstoff	211,37	578,04	24,0	112,320
Mit Knallgas	293,20	607,92	24,0	163,850
Nach der Explosion . .	198,84	561,16	24,0	102,570
Absorptionsrohr VII.				
Anfangsvolum	160,36	709,86	24,5	104,47
Mit ClCa getrocknet . .	156,48	728,05	24,5	104,55
Nach Absorption der C̈ .	141,76	716,83	24,0	93,41
Eudiometer III.				
Anfangsvolum	149,30	593,41	24,2	81,389
Mit Wasserstoff	254,14	697,10	24,2	162,750
Mit Knallgas	312,60	720,42	24,1	206,950
Nach der Explosion . .	241,94	686,34	24,2	152,540

Die Anfangsluft enthielt in 750 CC. :

O 157,2 CC.
N 592,8 „

Die Endluft ergab :

	I.	II.	Mittel
C̈	11,09	10,65	10,87 pC.
O	3,76	3,73	3,75 „
N	85,15	85,62	85,38 „

und in absoluter Menge :

$\ddot{C}$	77,829	CC.
O	26,850	„
N	611,321	„
	716,000	„

Die Dauer des Versuchs war 10 Minuten. Das Thier verzehrte während dieser Zeit 130,35 CC. Sauerstoff, was für 1 Minute 13,03 CC. ergiebt. In der Endluft waren aber nur enthalten 77,829 CC. Kohlensäure, mithin fehlten vom verzehrten Sauerstoffvolum 52,52 CC., welche als Kohlensäure im Thier blieben. Zugleich fand sich aber in der Endluft ein Plus von 18,521 CC. Stickstoff.

Versuch 17. 20. Juli 1858.

Erwachsenes Kaninchen, schwächlich, mit starker Conjunctivablennorrhoe, überhaupt anscheinend leidend. Dauer des Versuchs 6 Minuten 50 Secunden. Das Thier wird durch künstliche Respiration rasch wieder belebt. Volum der Anfangsluft 750 CC., der Endluft 730 CC.

Absorptionsrohr IV.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum	125,6	705,27	24,1	81,402
Mit ClCa getrocknet . .	122,6	723,39	23,4	81,693
Nach Absorption der $\ddot{C}$.	112,6	714,95	22,6	74,351
Eudiometer II.				
Anfangsvolum	220,15	578,23	24,2	116,952
Mit Wasserstoff	334,72	691,22	24,2	212,540
Mit Knallgas	388,50	730,43	24,2	260,960
Nach der Explosion . .	312,30	671,20	24,2	192,560
Absorptionsrohr IX.				
Anfangsvolum	203,07	685,83	24,1	126,72
Mit ClCa getrocknet . .	197,87	702,07	23,4	126,68
Nach Absorption der $\ddot{C}$.	182,27	691,72	22,6	115,17
Eudiometer III.				
Anfangsvolum	164,16	566,03	24,2	85,46
Mit Wasserstoff	266,56	661,54	24,2	162,12
Mit Knallgas	322,40	702,04	24,2	207,93
Nach der Explosion . .	250,00	646,10	24,2	148,52

Die Anfangsluft enthielt in 750 CC. :

N	157,2 CC.
O	592,8 „

Die Endluft ergab :

	I.	II.	Mittel
C̈	8,99	9,08	9,03 pC.
O	5,18	4,82	5,00 „
N	85,83	86,10	85,97 „

und in absoluter Menge :

C̈	65,91 CC.
O	36,50 „
N	627,59 „

Die Dauer des Versuchs beträgt 6,8 Minuten. Das Kaninchen verzehrte während dieser Zeit 120,7 CC. Sauerstoff = 17,7 CC. für 1 Minute. Die Endluft enthielt nur 65,91 CC. Kohlensäure, mithin blieben von dem verzehrten Sauerstoff 54,79 CC. als Kohlensäure im Thier. Zugleich enthielt die Endluft ein Plus von 34,79 CC. Stickstoff.

Versuch 18. 28. Juli 1858.

Erwachsenes Kaninchen in Verbindung mit dem Luftraum von 750 CC., nachdem es bereits 40 Minuten im abgeschlossenen Raum von Sauerstoff (und Kohlensäure) geathmet hatte. Beginn des Versuchs 7 Minuten nach Beendigung des Sauerstoffversuchs. Dauer 10 Minuten. Volum der Anfangsluft 750 CC., der Endluft 722 CC.

Absorptionsrohr VII.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum	180,49	709,65	24,6	117,505
Mit ClCa getrocknet . .	176,01	727,43	23,6	117,860
Nach Absorption der C̈ .	152,00	721,06	19,4	102,330
Eudiometer III.				
Anfangsvolum	129,24	538,67	19,3	65,023
Mit Wasserstoff	159,58	566,29	18,8	84,659
Mit Knallgas	237,07	602,43	18,8	133,620
Nach der Explosion . .	143,67	537,15	18,7	72,314

Absorptionsrohr VIII.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum	257,5	727,99	24,6	171,97
Mit ClCa getrocknet . .	251,9	745,29	23,6	172,81
Nach Absorption der C̈ .	220,1	729,73	19,4	149,96
Eudiometer III.				
Anfangsvolum	86,02	505,32	19,3	40,674
Mit Wasserstoff	118,80	537,00	19,3	59,686
Mit Knallgas	166,95	560,23	19,3	87,350
Nach der Explosion . .	106,62	523,49	19,3	52,229

Die Anfangsluft enthielt in 750 CC.

O 157,2 CC.
N 592,8 „

Die Endluft ergiebt:

	I.	II.	Mittel
C̈	13,17	13,22	13,195 pC.
O	5,29	5,49	5,390 „
N	81,54	81,29	81,415 „

und in absoluter Menge:

C̈ 95,27 CC.
O 38,96 „
N 587,77 „

Der Versuch dauerte 10 Minuten. Während dieser Zeit verzehrte das Kaninchen 118,24 CC. Sauerstoff, mithin in 1 Minute 11,8 CC. Dafür erschienen blofs 95,27 CC. Kohlensäure in der Endluft. Es fehlen mithin von dem verzehrten Sauerstoff 22,97 CC., welche im Thier blieben. Ferner ergiebt sich ein Minus von 5,03 CC. Stickstoff.

Die vier folgenden Versuche betreffen 2 Kaninchen, bei welchen vor dem Versuch Blut aus der Jugularvene genommen wurde, um zu sehen, ob mäfsige Blutentziehungen einen Einflufs auf die Sauerstoffabsorption nachweisen liefsen. Die benutzten Apparate erwiesen sich aber als unzureichend. Einmal durfte das entzogene Blutvolum nicht zu grofs sein,

weil sonst bei der herbeigeführten Schwäche des Thiers ein rascheres Ersticken wegen zu schneller Ermüdung zu fürchten war, andererseits war bei einer mäfsigen Blutentziehung die Verminderung der in der Zeiteinheit durch die Lungencapillaren strömenden Blutkörperchenmenge eine zu unbedeutende, als dafs ihr Einflufs für die kurze Dauer der vorliegenden Versuche sehr merklich hätte sein können. Wir können daher ohne Fehler die folgenden Versuche als an normalen Thieren angestellt betrachten.

Versuch 19. 11. August 1858.

Kräftiges Kaninchen, nach Entleerung von etwa 5 CC. Blut im Raum von 750 CC. atmosphärischer Luft erstickt, dann durch künstliche Respiration wieder zum Leben gebracht. Dauer des Versuchs 10 Minuten. Volum der Anfangsluft 750 CC., der Endluft 736 CC.

Absorptionsrohr III.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum getrocknet	174,4	756,32	22,2	121,99
Nach Absorption der C̈ .	156,3	736,60	22,4	106,41
Eudiometer III.				
Anfangsvolum	159,70	591,95	22,6	87,311
Mit Wasserstoff	233,28	666,61	22,6	143,630
Mit Knallgas	290,42	689,42	22,6	184,920
Nach der Explosion . . .	219,15	661,88	22,6	133,960
Absorptionsrohr VII.				
Anfangsvolum getrocknet .	175,41	754,94	22,2	122,47
Nach Absorption der C̈ .	156,68	737,10	22,4	106,73
Eudiometer III.				
Anfangsvolum	143,67	593,14	22,4	78,74
Mit Wasserstoff	201,04	649,17	22,8	120,46
Mit Knallgas	264,30	670,32	22,7	163,57
Nach der Explosion . . .	189,21	637,98	22,7	111,45

Die Anfangsluft enthielt in 750 CC. :

O 157,2 CC.
N 592,8 „

Die Endluft enthielt :

	I.	II.	Mittel	
C̈	12,77	12,85	12,81	pC.
O	3,30	3,32	3,31	„
N	83,93	83,83	83,88	„

und in absoluter Menge :

C̈	94,28	CC.
O	24,43	„
N	617,29	„
	736,00	CC.

Der Versuch dauerte 10 Minuten; während desselben wurden aufgenommen 132,77 CC. Sauerstoff, was für 1 Minute 13,27 CC. ergiebt. Dafür erschienen 94,28 CC. Kohlensäure in der Exspirationsluft; es fehlten mithin vom verzehrten Sauerstoff 38,49 CC., welche in dem Thier blieben. Zugleich findet sich ein Plus von 24,49 CC. Stickstoff.

Versuch 20. Dasselbe Thier wurde nach halbstündiger Ruhe an denselben Luftraum gebracht; zwischen die Ventile und den Athmungsraum waren jedoch zwei U-förmige Röhren mit feuchtem Kalihydrat und zwei Liebig'sche Kaliapparate zur Entfernung der Kohlensäure gebracht. Dadurch wurde natürlich eine genaue Bestimmung des Luftraums unmöglich; andererseits aber hatte das Thier jetzt weit mehr Widerstände zu überwinden, als früher, indem zu der Quecksilbersäule der Ventile noch die Säule der Kalilösung und der Widerstand in den U-förmigen Röhren kam. Wie beträchtlich diese Hindernisse waren, zeigt das Resultat des Versuchs. Dauer 9 Minuten. Die Endluft entsprechend der absorbirten Kohlensäure beträchtlich vermindert.

Absorptionsrohr VIII.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum getrocknet .	224,6	709,37	21,3	147,80
Nach Absorption der C̈ .	223,6	708,20	25,5	146,80
Eudiometer II.				
Anfangsvolum	201,68	565,70	22,4	105,45
Mit Wasserstoff	248,37	619,79	22,8	142,08
Mit Knallgas	302,00	640,07	22,7	178,48
Nach der Explosion . . .	210,59	583,20	22,7	113,40

Absorptionsrohr II.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum getrocknet .	99,562	751,135	22,2	59,99
Nach Absorption der C̈ .	99,762	751,230	22,4	60,08
Eudiometer II.				
Anfangsvolum	130,81	498,56	22,6	60,55
Mit Wasserstoff	230,24	596,72	22,6	127,20
Mit Knallgas	291,40	630,42	22,6	151,21
Nach der Explosion . .	208,96	575,61	22,6	111,40

Die Luft enthielt :

	I.	II.	Mittel
C̈	0,67	0,00	0,33 pC.
O	9,06	8,69	8,88 „
N	91,31	90,27	90,79 „

Versuch 21. Den 17. August 1858.

Kaninchen, nach Entziehung von 6 Grm. Blut aus der Vena jugularis mit dem Luftbehälter in Verbindung gesetzt. Dauer des Versuchs 9 Minuten 40 Secunden. Volum der Luft im Beginn 710 CC., am Ende 695 CC.

Absorptionsrohr VII.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum getrocknet .	192,53	722,54	23,5	128,10
Nach Absorption der C̈ .	175,51	703,79	21,9	114,36
Eudiometer II.				
Anfangsvolum	136,38	500,11	23,2	62,86
Mit Wasserstoff	220,29	582,23	23,0	118,28
Mit Knallgas	266,30	604,02	23,0	148,37
Nach der Explosion . .	208,83	572,79	22,8	110,41

Die Anfangsluft enthielt :

O	148,82 CC.
N	561,18 „

Die Endluft zeigt :

C̈	10,72 pC.
O	3,72 „
N	85,56 „

und in absoluter Menge :

C̈	74,504 CC.
O	25,854 „
N	594,642 „

Die Dauer des Versuchs ist 9 Minuten 40 Secunden. In dieser Zeit wurden verzehrt 122,96 CC. Sauerstoff, mithin in 1 Minute 12,7 CC. Dafür erschienen in der Endluft 74,5 CC. Kohlensäure; vom verschwundenen Sauerstoff fehlen mithin 48,464 CC., welche in dem Thier blieben. Zugleich findet sich in der Endluft ein Plus von 33,46 CC. Stickstoff.

Versuch 22. Dasselbe Thier an demselben Luftraum, jedoch waren die beiden Quecksilberventile durch zwei Kaliventile ersetzt. Der letztere Umstand gestattete auch hier keine genaue Bestimmung des Volums. Dauer des Versuches 7 Minuten.

Absorptionsrohr IV.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum getrocknet .	125,6	727,05	23,5	84,08
Nach Absorption der C̈ .	120,6	720,04	21,9	80,39
Eudiometer III.				
Anfangsvolum	143,07	580,59	23,2	76,56
Mit Wasserstoff	213,86	652,35	23,0	128,68
Mit Knallgas	273,00	694,32	22,9	174,89
Nach der Explosion . .	198,39	637,94	22,8	116,82

Diefs giebt folgende Zusammensetzung :

C̈	4,39 pC.
O	4,93 „
N	90,68 „

Auch hier war entsprechend der Menge von absorbirter Kohlensäure das Luftvolum zu Ende des Versuchs sehr beträchtlich vermindert.

Der in den bisher mitgetheilten Versuchen in die Augen springende Einflufs der Gröfse des Athmungsraums auf den rückständigen Sauerstoffgehalt liefs es wünschenswerth er-

scheinen, auch noch den möglichst kleinsten Athmungsraum, in dem ein Thier ersticken kann, auf seinen Sauerstoffgehalt zu untersuchen. Dieser ist aber offenbar der Lungenraum selbst. Mit andern Worten mufste also noch die Lungenluft eines Thieres untersucht werden, das in einem den Lungenraum wenig vergröfsernden Luftbehälter erstickt war. An Kaninchen liefs sich diefs nicht ausführen, da ihr Lungenraum zu klein ist, um eine genaue Analyse mit der darin enthaltenen Luft, auch wenn man sie nahezu vollständig bekäme, ausführen zu können.

Ich wählte daher zu diesen Versuchen kleine Hunde. Diesen wurde, wie früher, eine passende Kanüle in die Trachea eingesetzt. Mit dieser Kanüle wurde eine einfache, rechtwinkelig gebogene Glasröhre von 30 CC. Inhalt durch einen gut schliefsenden Caoutchoucschlauch verbunden, deren unteres freies Ende in Quecksilber tauchte. Das Thier athmete mithin in einem sehr kleinen abgeschlossenen Raum. Die Erstickungszufälle stellten sich natürlich sehr rasch ein; sie waren jedoch bei beiden Thieren von kurzer Dauer und verhältnifsmäfsig geringer Heftigkeit. Nach vollständiger Erstickung des Thiers wurde zunächst die Luft aus dem vorgelegten Rohr gesammelt, was leicht dadurch gelang, dafs ein Gehülfe den Thorax des todten Thiers kräftig comprimirte, wodurch die Luft aus dem vorgelegten Rohr ausgetrieben werden mufste und in das vorgelegte Absorptionsrohr eintreten konnte. Die restirende Lungenluft wurde dadurch gewonnen, dafs die Brusthöhle des Thiers mit der nöthigen Vorsicht geöffnet wurde. Beim Oeffnen strömte die äufsere Luft rasch und mit hörbarem Geräusch in den Pleuraraum, da natürlich in Folge des vorhergegangenen Drucks auf die Lunge eine beträchtliche Spannung zwischen Thorax und Lungenwand bestehen mufste. In den Pleuraraum wurde rasch so viel Quecksilber eingegossen, als nöthig schien,

die Oeffnung in der Brustwand wieder geschlossen, und es gelang nun durch eine mäfsig starke Compression, den gröfsten Theil der in der Lunge enthaltenen Luft in das vorgelegte Absorptionsrohr zu füllen. Dafs hierauf die Lunge auf ihre Integrität sorgfältig untersucht wurde, versteht sich von selbst. Der Fehler, den möglicherweise eine eingetretene Diffusion des Lungengases und der atmosphärischen Luft während der kurzen Zeit des Quecksilbereinfüllens herbeiführen konnte, kann kein mefsbarer sein, da die Lunge nur mit einer sehr geringen Oberfläche blofs lag und die Diffusion der Gase durch die Lungenwand nicht so rasch vor sich geht, um hier auch nur annähernd in Betracht zu kommen.

Die Analyse der so gewonnenen Luft lieferte die folgenden höchst überraschenden Resultate, an deren Richtigkeit die Genauigkeit der analytischen Methoden keinen Zweifel zuläfst.

Versuch 23. Kleiner Hund, im abgeschlossenen Raum von 30 CC. erstickt.

A. Luft des vorgelegten Rohrs:

Absorptionsrohr III.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum getrocknet	179,1	770,50	18,6	129,20
Nach Absorption der C̈ . .	159,4	757,04	19,2	112,74
Eudiometer III.				
Anfangsvolum	169,61	610,79	18,9	96,892
Mit Wasserstoff	189,91	632,91	18,9	112,410
Mit Knallgas	246,20	662,37	19,2	152,360
Nach der Explosion . . .	184,92	628,64	19,6	108,470

Die Luft enthielt:

C̈	12,74	pC.
O	1,18	„
N	86,08	„

B. Luft aus der Lunge :

Absorptionsrohr II.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum getrocknet	224,5	767,58	18,6	161,34
Nach Absorption der C̈ . .	196,5	740,29	19,2	135,91
Eudiometer II.				
Anfangsvolum	221,02	607,51	19,1	125,49
Mit Wasserstoff	266,35	651,79	19,0	162,31
Mit Knallgas	304,00	680,24	19,0	216,24
Nach der Explosion . . .	266,22	651,61	19,0	162,18

Das Gas enthielt :

C̈	15,76
O	Spur
N	84,24.

Versuch 24. Ein zweiter Hund von nahezu derselben Gröſse, mit derselben Vorrichtung erstickt.

A. Luft des vorgelegten Rohrs :

Absorptionsrohr VIII.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum getrocknet	181,08	694,15	18,6	117,68
Nach Absorption der C̈ . .	164,56	679,20	19,2	104,43
Eudiometer II.				
Anfangsvolum	173,56	559,06	18,9	90,75
Mit Wasserstoff	190,95	577,11	18,9	103,07
Mit Knallgas	295,42	596,34	19,2	164,60
Nach der Explosion . . .	186,48	571,33	19,6	99,41

Die Luft enthielt :

C̈	11,26	pC.
O	1,19	„
N	87,55	„

B. Luft aus der Lunge :

Absorptionsrohr VII.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum getrocknet	56,8	633,65	18,6	33,696
Nach Absorption der C̈	48,8	627,56	19,2	28,613

Eudiometer III.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum	43,525	490,08	19,1	19,936
Mit Wasserstoff	69,475	516,43	19,0	33,545
Mit Knallgas	90,040	539,20	19,0	45,390
Nach der Explosion . . .	69,030	516,01	19,0	33,303

Die Luft enthielt :

C̈	15,08 pC.
O	0,34 „
N	84,58 „

Zur leichteren Uebersicht stelle ich die Versuche in nachstehender Tabelle zusammen :

Gröfse des Athmungsraums	Nr. des Versuchs	C̈ pC.	O pC.	N pC.	
30 CC.	23	12,74	1,18	86,08	
„	„	15,76	Spur	84,24	
„	24	11,26	1,19	87,55	
„	„	15,08	0,34	84,58	
125 CC.	1	9,81	2,45	87,74	
„	2	10,12	0,99	88,89	
„	3	9,58	1,73	88,69	
„	4	8,62	1,82	89,56	
„	5	8,18	1,61	90,21	
„	6	11,82	2,07	86,11	
„	7	10,39	2,74	86,87	
„	8	8,31	2,27	89,82	
„	9	12,71	2,43	84,86	
„	10	9,12	4,62	86,26	5 Minuten später
„	11	8,72	6,95	84,33	„
„	12	9,31	2,44	88,52	
500 CC.	13	10,30	3,46	86,24	
„	14	7,69	3,72	88,59	
„	15	8,31	3,30	88,39	
750 CC.	16	11,87	3,75	85,38	
„	17	9,03	5,00	85,97	Kränkliches Thier
„	18	13,19	5,39	81,41	War schon in O
„	19	12,81	3,31	83,88	
„	20	0,33	8,88	90,79	Schwierige Respiration
„	21	10,72	3,72	85,56	
„	22	4,39	4,93	90,68	

Eine Betrachtung der mitgetheilten Versuche ergiebt, dafs sie die oben gemachten Voraussetzungen in erwünschter Weise bestätigen. Sie zeigen zunächst den Einflufs, welchen

die Gröfse des Athmungsraums auf die Sauerstoffabsorption ausübt, eine Erscheinung, die sich ungezwungen aus dem oben Gesagten ableitet. Sie zeigen ferner den beträchtlichen Einflufs der Ermüdung und entgegenstehender Hindernisse. Versuch 9 und 10 sind nur durch 5 Minuten von einander getrennt, der rückständige Sauerstoff steigt dabei bis zum siebenten an diesem Thiere vorgenommenen, wo er 6,95 pC. erreicht. Wir sehen diesen Einflufs ferner an dem kränklichen Thier vom Versuch 17 und an dem Thier von Versuch 18, welches bereits $^3/_4$ Stunden in Sauerstoff und Kohlensäure geathmet hatte. Ebenso läfst sich die enorme Ziffer von Versuch 20 am ungezwungensten aus den beträchtlichen Widerständen erklären, welche hier der raschen Lüftung entgegenstanden.

Die gefundene procentische Sauerstoffmenge steht mit den Angaben der früheren Forscher ziemlich in Einklang. Dafs die Zahlen fast durchweg niedriger sind, erklärt sich aus der geringeren Gröfse des angewandten Luftvolums, aus der vollkommenen Mischung der Luft im Athmungsraum, endlich aus der erst beim Aufhören der Respiration vorgenommenen Beendigung der Versuche. Die Verminderung des Sauerstoffgehaltes bis zu 1 pC. und noch darunter könnte auffallend erscheinen, wenn man bedenkt, wie rasch das Blut an sauerstofffreie Luft Sauerstoff abgiebt; es verliert sich das Auffallende, wenn man sich erinnert, dafs das lebende Blut fortwährend mit Substanzen in Berührung ist, welche seinen Sauerstoff begierig aufnehmen und in feste Verbindungen überführen, ein Procefs, der während des Lebens mit grofser Energie vor sich geht und erst mit dem eingetretenen Tod sein Ende erreicht. Dagegen gestatten die gröfseren Mengen rückständigen Sauerstoffs den Schlufs, dafs die zur Erhaltung des Lebens nothwendige Grenze dieses Gases höher liegen mufs, als die hier gefundenen Zahlen.

Die in allen Versuchen constante Verminderung der Athmungsluft entspricht einer gewissen Menge von aufgenommenem Sauerstoff, welcher in der Exspirationsluft nicht wieder als Kohlensäure zum Vorschein gekommen ist. Wir können ohne erheblichen Fehler annehmen, dafs bei unseren Thieren dieser Sauerstofftheil sich gleich dem übrigen im Körper des Thiers in Kohlensäure verwandelt hat und in dieser Form von ihm zurückgehalten wird. Da nun die Kohlensäurespannung im Athmungsraum abhängig ist von der jeweiligen des Blutes, so beweist dieses constante Factum, dafs die ursprüngliche Kohlensäurespannung im Blut der untersuchten Thiere tiefer lag, als die zu Ende im Luftraum vorhandene, indem sonst eine Zurückhaltung von Kohlensäure im Blut nicht denkbar wäre. Es zeigt diefs übrigens, dafs alle das Verhältnifs zwischen aufgenommenem Sauerstoff und exspirirter Kohlensäure betreffenden Untersuchungen mit Vorsicht aufzunehmen sind, wenn nicht für die möglichst vollständige Entfernung der gebildeten Kohlensäure in dem betreffenden Apparat gesorgt wird, oder wenn nicht, wie diefs in den classischen Untersuchungen von Regnault und Reiset*) der Fall war, die Menge der im Thier bleibenden Kohlensäure gegenüber der während des Versuchs ausgegebenen verschwindet. Ein Druck der Kohlensäure in der äufseren Luft von nur 2 bis 3 pC. mufs bereits nachweisbare Fehler in die Berechnung des gegenseitigen Verhältnisses dieser Gase einführen.

Constant findet sich ferner eine Abnahme der Kohlensäurespannung im Athmungsraum bei wiederholten Versuchen an demselben Thier. Bei gleichzeitiger Erhöhung des Sauerstoffrückstandes beweist diefs am Ende weiter nichts als einen geringeren Verbrennungsprocefs überhaupt (Versuch 10

*) Annales de physique et chimie Bd. XXVI (diese Annalen LXXIII, 92, 129, 257).

und 11); dagegen bietet sich bei gleichbleibendem Sauerstoffverbrauch, angenommen, dafs auch jetzt noch aller Sauerstoff sich zu Kohlensäure umsetzt, hierfür keine andere Erklärung, als die Annahme einer Verminderung der Kohlensäurespannung im Blut resp. den Geweben des Thieres zur Zeit, als der Versuch begonnen wurde. Worauf diese Abnahme beruht, ob sie durch die Folgen der heftigen Muskelbewegungen *), welche das Thier während der Suffocation macht, ob durch andere Ursachen bedingt wird, läfst sich a priori nicht mit Sicherheit entscheiden.

Der Stickstoffgehalt des Athmungsraums zeigte sich in allen Versuchen vermehrt, und zwar in höherem Grade, als dafs diese Vermehrung einfachen Beobachtungsfehlern sich zuschreiben liefse. Die einzige Ausnahme macht Versuch 18; dieses Thier war aber vorher längere Zeit in einer an Stickstoff äufserst armen Luft. Worauf diese Stickstoffausgabe beruht, läfst sich aus dem, was wir bis jetzt über den Gaswechsel bei der Respiration wissen, nicht einmal annähernd ableiten.

Durch die mitgetheilte Versuchsreihe war an dem lebenden Thier das erreicht, was hier überhaupt innerhalb der Grenzen der Möglichkeit liegt; sie zeigen für das Verhalten des Sauerstoffs, dafs er bis auf geringe Spuren aus der Athmungsluft durch das lebende Blut entfernt werden kann, und diese Entfernung geschieht so rasch, dafs sie die Erklärung durch chemische Anziehung mindestens plausibler erscheinen läfst, als die durch einfache Absorption, während die Aufnahme einer gewissen Menge von Kohlensäure in die Säftemasse des Thieres bei gesteigertem Druck dieses Gases

*) Vergl. hierüber Prout: Ueber die Menge der $\ddot{C}$ bei der Ausathmung zu verschiedenen Zeiten und unter verschiedenen Umständen. Schweigger's Journal XV, 47.

im Athmungsraum am einfachsten aus dem Absorptionsgesetz sich ableitet.

Für das entgegengesetzte Verhalten beider Gase im lebenden Blut liefsen sich fernere Beweise beibringen durch eine andere Versuchsreihe, deren Principien sich aus folgender einfacher Ableitung ergeben. Durch die Versuche von Regnault und Reiset, so wie von Allen und Pepys steht fest, dafs der Respirationsprocefs in einer stickstofffreien oder sehr stickstoffarmen Luft sich von dem in gewöhnlicher Luft nicht wesentlich unterscheidet, indem der gröfsere Partiardruck des Sauerstoffs höchstens eine sehr vorübergehende vermehrte Aufnahme dieses Gases zur Folge hat. Andererseits wissen wir aus den Versuchen von Regnault und Reiset, so wie von Legallois, dafs ein Thier bei hinreichender Sauerstoffzufuhr in einer sehr kohlensäurereichen Atmosphäre längere Zeit leben kann, dafs sogar bei einem sehr hohen Partiardruck der Kohlensäure in der Athmungsluft ein Uebertritt dieses Gases in das Blut stattfindet, wie diefs das Absorptionsgesetz verlangt und wie es in der That von Legallois *) bereits beobachtet worden ist. Ueber die absoluten Mengen von Kohlensäure, welche ein Thier auf diese Weise aufnehmen kann, liegen keine Untersuchungen vor.

Aus den angeführten Beobachtungen im Zusammenhalt mit dem von Lothar Meyer aufgestellten Satze ergiebt sich als natürliche Folgerung, dafs, wenn man ein Thier nach vorheriger Entfernung des in der Lunge vorhandenen und des im Blute absorbirten Stickstoffs, soweit letztere möglich ist, mit einem geschlossenen Luftraum in Verbindung bringt, welcher reinen oder nahezu reinen Sauerstoff enthält, das Volum der enthaltenen Luft sich beträchtlich verringern oder

*) a. a. O. S. 126.

sogar gänzlich verschwinden mufs, indem der Sauerstoff trotz seines stetig abnehmenden Partiardrucks, weil hiervon unabhängig, in das Blut aufgenommen wird, während die Kohlensäure in Folge ihrer durch die fortlaufende Production stetig gesteigerten Spannung auf dem Wege der einfachen Absorption in dasselbe übertritt. Zum Verschwinden mufs das Luftvolum kommen, wenn die absolute Kohlensäuremenge zu gering ist, um auf das Leben des Thieres nachtheilig einzuwirken; im anderen Fall läfst sich blofs eine Verminderung des Luftvolums bis zu diesem Punkt erwarten. Diese Versuchsreihe gestattete aber zugleich einige andere Punkte genauer festzustellen, nämlich einmal die absolute Menge von Kohlensäure, welche ein Thier bei hinreichender Sauerstoffzufuhr aufzunehmen im Stande ist, und ferner die Wirkungen, welche eine grofse Menge gasförmiger Kohlensäure auf den thierischen Organismus ausübt.

Zu diesem Zweck waren an der beschriebenen Vorrichtung einige entsprechende Aenderungen nothwendig. Die Entfernung des Stickstoffs aus dem Lungenraum (und Blut) konnte nur dadurch annähernd erreicht werden, dafs man das Thier längere Zeit reines Sauerstoffgas einathmen liefs, während die Exspirationsluft dauernd entfernt wurde. Diefs liefs sich wieder am einfachsten durch die bereits beschriebene Ventilvorrichtung erreichen. Nur mufste das Ventil, welches für die Exspirationsluft bestimmt war, noch eine dritte Röhre enthalten, welche der Luft, so lange die Lunge mit Sauerstoff durchgewaschen wurde, den ungehinderten Austritt in das Freie gestattete. Diese Röhre war vollkommen wie die andere mit dem Luftbehälter in Verbindung stehende geformt, aber seitwärts abgebogen und durch ein luftdicht schliefsendes Caoutchoucrohr mit einem kleinen Ableitungsrohr in Verbindung, welches unter Wasser tauchte, um dem Thier die Ueberwindung eines weiteren, hier ganz

unnöthigen Quecksilberdrucks zu ersparen. Die Ventile standen übrigens in derselben Verbindung mit dem Luftbehälter, wie früher. Als solcher diente auch hier eine gröfsere oder kleinere Flasche, welche vor dem Versuch mit Sauerstoff gefüllt und senkrecht mit dem Halse in Quecksilber gestellt wurde, um das Luftvolum zu Anfang und zu Ende des Versuchs ablesen zu können. Natürlich mufs hier das die Exspirationsluft zurückleitende Rohr bedeutend kürzer gemacht werden, als bei den früheren Versuchen, oder bei kleinen Gefäfsen ganz nahe dem Boden in gleicher Höhe mit dem Inspirationsrohr ausmünden, da die Verminderung des Luftvolums eine sehr bedeutende ist. In die unter Quecksilber befindliche Oeffnung des Halses der Flasche tauchte ein Zuleitungsrohr, welches mit seiner Spitze über den Quecksilberspiegel des Gefäfses hervorragte. Dieses Zuleitungsrohr stand mit einem Döbereiner'schen Gasometer in Verbindung, welcher vor dem Versuch mit Sauerstoff (aus chlorsaurem Kali bereitet) gefüllt wurde. Durch eine passende Schraubenvorrichtung gelang es, den Druck des Gases im Gasometer nach Belieben zu reguliren und constant zu halten. Letzteres war natürlich mit Quecksilber abgeschlossen.

Wenn das Thier an den Apparat gebracht wurde, war das Caoutchoucrohr, welches das Exspirationsventil mit dem Sauerstoffbehälter in Verbindung setzte, durch eine Klemme abgeschlossen, so dafs die Luft nur aus dem Gasometer in den Sauerstoffbehälter, von da in die Lunge des Thieres gelangen konnte, während sie aus dem Exspirationsventil vermittelst des oben erwähnten Ableitungsrohr in's Freie geleitet wurde. Nachdem das Thier eine beträchtliche Menge von Sauerstoff auf diese Weise geathmet hatte, wurde das Caoutchoucrohr, welches mit der Ableitungsröhre des Exspirationsventils in Verbindung stand, rasch durch eine Klemme geschlossen, und gleichzeitig dasjenige, welches den sauer-

stoffhaltigen Athmungsraum mit diesem Ventil in Verbindung setzte, geöffnet, Das einfache Untertauchen der Spitze des Zuleitungsrohrs unter den Quecksilberspiegel genügte nun, um das Thier in einem abgeschlossenen Raume mit Sauerstoff von bekanntem Volum athmen zu lassen. Die Athembewegungen gehen auch hier ganz ruhig von statten; die Verringerung des Luftvolums mufs natürlich durch das Nachgiefsen einer entsprechenden Quecksilbermenge in das umgebende Gefäfs compensirt werden; es tritt bald ein Zeitpunkt ein, wo das Gefäfs auf dem Quecksilber gleichsam schwimmt und durch Hebungen und Senkungen den Raumveränderungen des Inhaltes folgt, ohne dafs das Thier irgend welche Anstrengungen beim Athmen zu machen nöthig hat. Nach Beendigung des Versuchs wird auch hier der Luftbehälter wieder senkrecht gestellt, so dafs das Quecksilber innen und aufsen in gleichem Niveau steht, natürlich nachdem vorher die Verbindungen zwischen ihm und den Ventilen geschlossen sind, und dann das enthaltene Gas unter Beobachtung der bereits erörterten Cautelen weiter behandelt.

Die Erscheinungen, welche diese Versuchsreihe zur Beobachtung bringt, sind verschieden mit der Gröfse des angewandten Athmungsraums.

Wählt man als Sauerstoffbehälter ein Glas oder eine Flasche, welche nicht mehr als 300 CC., am besten zwischen 150 und 250 CC. fafst, so treten am Thiere selbst keine besonders auffallenden Erscheinungen ein. Höchstens erscheinen im Beginn der Sauerstoffathmung die sichtbaren Schleimhäute etwas lebhafter geröthet und der Respirationsact selbst als ein etwas lebhafterer. Doch dauert diefs nur kurze Zeit; alsdann läfst sich kein wesentlicher Unterschied zwischen einem solchen Thier und einem in gewöhnlicher Luft athmenden mehr beobachten, die Respiration geht ihren

ruhigen Gang fort. Dagegen werden, sobald man das Thier im abgeschlossenen Sauerstoffraum athmen läfst, die oben gemachten Voraussetzungen über das Verhalten von Kohlensäure und Sauerstoff bei mäfsigem Luftvolum vollkommen bestätigt. Das Volum der Athmungsluft vermindert sich Anfangs kaum merklich; es kommt jedoch bald ein Zeitpunkt, wo die Verminderung sich deutlich bemerkbar macht und von da an stetig fortschreitet, bis endlich das ganze ursprünglich angewandte Luftvolum von dem Thiere verzehrt ist.

Dieses überraschende Resultat wurde in vielfach wiederholten Versuchen stets in gleicher Weise gewonnen; es giebt keinen Versuch, welcher die Hauptmomente des Gaswechsels bei der Respiration so augenscheinlich an den Tag legt, wie dieser. Er erklärt sich am einfachsten und natürlichsten durch die Annahme, dafs *„während der Sauerstoff trotz seines stetig abnehmenden Partiardrucks bis zum letzten Rest durch chemische Affinität von dem Blute angezogen wird, die Kohlensäure in Folge ihres durch die fortlaufende Neubildung stetig gesteigerten Sonderdrucks im Athmungsraum den im Blut vorhandenen übertrifft und auf dem Weg der einfachen Absorption in das letztere übertritt.“*

Wesentlich anders gestalten sich aber die Erscheinungen an dem Thier, wenn das als Sauerstoffbehälter dienende Gefäfs einen Raum fafst, welcher grofs genug ist, um die volle Wirkung der Kohlensäure auf den thierischen Organismus zur Wahrnehmung zu bringen. Schon bei einem Volum der angewandten Luft von etwa 500 CC. scheint das Thier in einen leicht narcotisirten Zustand zu gerathen. Wendet man hingegen einen Behälter an, welcher gegen 1500 CC. fafst, wie er zum vollen Sichtbarwerden der Wirkungen der Kohlensäure auf ein erwachsenes Kaninchen nothwendig ist, so beginnt das Thier, nachdem es einige Zeit im abgeschlossenen Raum geathmet hat, unruhig zu werden, und

schon ziemlich leichte Reize rufen lebhafte Reflexbewegungen hervor. Diefs ist jedoch nur vorübergehend; nach und nach wird das Thier ruhiger, die Respirationsbewegungen gehen ruhig und ungehindert wie beim gewöhnlichen Athmen von statten; die Reflexbewegungen werden immer spärlicher und weniger intensiv, bis sie endlich aufser an den Augen an keinem Theil des Körpers selbst durch starke Einwirkungen mehr hervorgebracht werden können. Bis dieser Zeitpunkt eintritt, scheint das Thier etwa den dritten Theil seines Volums an gasförmiger Kohlensäure aufgenommen haben zu müssen. Setzt man die Athmung in dem Raum noch ferner fort, so beginnt die Kohlensäure geradezu giftige Eigenschaften zu entfalten. Die Extremitäten werden dann allmälig kühl, die Abkühlung schreitet langsam über den Körper weiter; die Respiration wird nach und nach langsamer, während der Herzschlag sich mehr und mehr beschleunigt und die einzelnen Schläge weniger fühlbar werden; endlich bietet das Thier das vollendete Bild einer ruhigen Agonie dar, wie man sie an Menschen, die „eines ruhigen Todes“ sterben, so vielfach zu beobachten Gelegenheit hat. Der Tod findet hier statt bei einem Procentgehalt der Athmungsluft an Sauerstoff, welcher dem der atmosphärischen Luft gleichkommt, oder ihn noch beträchtlich übertrifft. Es ist mithin nicht der Mangel an Sauerstoff, es ist der directe Einflufs der Kohlensäure, welcher diese Erscheinungen hervorbringt. Sie lassen sich mit Nichts besser vergleichen, als mit den ganz analogen der Chloroformnarcose. Wie dort, so findet sich hier ein Stadium der Aufregung, welches von einem Stadium tiefer Depression gefolgt wird; in beiden Fällen erfolgt der Tod, wenn er durch ein Uebermafs der Narcose herbeigeführt wird, vollkommen ruhig und ohne auffallende Erscheinungen. Es genüge, hier auf diese Analogie hingewiesen zu haben.

Da die Versuche mit kleineren Gefäfsen immer dasselbe

Resultat gaben, so ist es unnöthig, sie einzeln aufzuzählen; die mit einem gröſseren Luftraum angestellten waren folgende.

Versuch 1. 25. Februar 1858.

Das Kaninchen vom Versuch 1 der vorigen Reihe wurde, nachdem es in atmosphärischer Luft nahezu erstickt war, rasch an einen Sauerstoffbehälter von etwa 300 CC. gebracht, wo es sich rasch erholte. Es brachte etwa $^2/_5$ des enthaltenen Gases zum Verschwinden, worauf der Versuch abgebrochen werden muſste, weil das Exspirationsrohr in Quecksilber tauchte. Die Analyse der Endluft gab folgende Zahlen:

	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Absorptionsrohr III.				
Anfangsvolum	81,4	670,19	11,6	52,33
Mit ClCa getrocknet . .	81,9	680,70	14,5	52,94
Nach Absorption der C̈	66,9	652,80	8,4	42,37
Absorptionsrohr VII.				
Anfangsvolum	143,41	642,14	11,6	88,33
Mit ClCa getrocknet . .	143,80	651,03	15,6	88,56
Nach Absorption der C̈ .	118,41	615,05	8,4	70,74
Eudiometer II.				
Anfangsvolum	117,42	386,41	9,9	43,78
Mit Wasserstoff	304,33	563,29	8,6	166,20
Nach der Explosion . .	210,36	472,76	10,9	95,638

Die Luft enthielt:

	I.	II.	Mittel
C̈	19,96	20,23	20,09 pC.
O	—	42,85	42,85 „
N	—	36,92	37,06 „

Versuch 2. 14. Juni 1858.

Erwachsenes Kaninchen in Verbindung mit einem Sauerstoffraum von 520 CC. Die Lunge wird 15 Minuten lang mit Sauerstoff durchgewaschen, hierauf abgeschlossen 10ʰ45′. Um 11ʰ sind 150 CC. verschwunden, 11ʰ10′ 250 CC. Um 11ʰ33′ ist das ganze Luftvolum bis auf 80 CC. verschwunden. Die Analyse ergiebt für die Zusammensetzung des Rückstandes folgende Zahlen:

Absorptionsrohr II.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum	166,91	689,53	21,8	106,590
Mit ClCa getrocknet . .	163,23	705,83	20,3	106,880
Nach Absorption der C̈ .	95,506	638,74	22,9	56,294
Eudiometer II.				
Anfangsvolum	131,85	497,34	22,9	60,503
Mit Wasserstoff	278,75	641,67	22,9	165,033
Nach der Explosion . .	77,73	445,68	23,0	31,954
Mit Luft	187,22	552,17	23,2	95,240
Nach der Explosion . .	151,47	516,62	23,3	72,100

Die Endluft enthielt :

C̈ 47,33 pC.
O 38,61 „
N 14,06 „

und in absoluter Menge

C̈ 37,86 CC.
O 30,89 „
N 11,25 „

Eine Analyse der Anfangsluft verunglückte durch Springen des Eudiometers; sie war genau wie in den folgenden Versuchen dargestellt, daher wir die Zusammensetzung von diesen ohne Gefahr übertragen können mit 98,5 pC. O und 1,5 pC. N. Diefs giebt für 520 CC.

O 512,2 CC.
N 7,8 „
520,0 „

Das Thier verzehrte in 48 Minuten 481,31 CC. Sauerstoff, was für 1 Minute 10 CC. ergiebt. In der Endluft waren blofs enthalten 37,86 CC. Kohlensäure; mithin blieben in dem Thier 443,45 CC. vom verzehrten Sauerstoff. Zugleich findet sich in der Endluft ein Plus von 3,45 CC. Stickstoff.

Versuch 3. 20. Juli 1858.

Das schwächliche Thier von Versuch 17 der vorigen Reihe wurde an einen Sauerstoffraum von 1460 CC. gebracht.

Es athmete im geschlossenen Raume von 3h17′ bis 3h46′30″, wo es starb. Das Luftvolum hatte während dieser Zeit um etwa 500 CC. abgenommen. Die Analyse der Endluft ergab Folgendes:

Absorptionsrohr II.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum	193,25	712,90	24,5	126,430
Mit ClCa getrocknet . .	189,30	732,07	24,15	127,320
Nach Absorption der C̈ .	150,80	695,24	24,0	92,261
Eudiometer III.				
Anfangsvolum	185,69	581,56	23,95	99,279
Mit Wasserstoff	336,91	723,56	24,0	224,090
Nach der Explosion . .	75,52	480,13	24,0	33,330
Mit Wasserstoff	231,84	622,74	24,2	132,630
Nach der Explosion . .	165,33	558,86	24,8	84,720

Die Luft enthielt *)

C̄	27,530	pC.
O	58,538	„
N	13,902	„

Versuch 4. 30. Juli 1858.

Kräftiges männliches Kaninchen am Sauerstoffraum von 1500 CC. Beginn 10h15′. Die Lunge wird mit 5000 CC. Sauerstoff durchgewaschen. 10h30′ wird abgeschlossen. Um 11h15′ ist die Narcose bereits ausgebildet, das Thier reagirt auf Reflexe nicht. Um 12h10′ deutliche Agonie. Der Tod erfolgt 12h33′. Volum der Endluft 570 CC.

Gewicht des Kaninchens ohne Haare = 1676 Grm., sein specifisches Gewicht = 102,7; mithin das Volum = 1631 CC. (natürlich nicht absolut genau).

---

*) Die Analyse ist nur annähernd richtig; aus Versehen wurde dem Gas im Eudiometer zu wenig Wasserstoff zugesetzt, so dafs reichliche Salpetersäurebildung eintrat. Die Sauerstoffbestimmung ist mithin zu niedrig. Es wurden defshalb hier keine Berechnungen der absoluten Mengen angestellt.

Anfangsluft :

Eudiometer II.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum	116,65	476,02	19,5	51,833
Mit Wasserstoff	380,54	733,52	19,7	260,363
Nach der Explosion . .	204,48	562,27	20,1	107,095

Diefs ergiebt

O	98,565	pC.
N	1,435	„

und in absoluter Menge

O	1478,48	CC.
N	21,52	„
	1500,00	„

Endluft :

Absorptionsrohr III.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum getrocknet	194,850	765,22	18,2	136,944
Nach Absorption der $\ddot{C}$.	92,338	666,99	20,2	57,347
Eudiometer II.				
Anfangsvolum	102,78	482,71	19,3	46,339
Mit Wasserstoff	259,62	636,77	19,3	154,414
Nach der Explosion . . .	78,77	460,18	19,3	33,857
Absorptionsrohr II.				
Anfangsvolum	195,78	685,15	18,2	132,63
Mit ClCa getrocknet . .	193,90	737,34	20,2	133,12
Nach Absorption der $\ddot{C}$.	92,364	641,05	18,8	55,39
Eudiometer II.				
Anfangsvolum	110,06	487,29	18,55	50,231
Mit Wasserstoff	297,54	669,15	18,5	186,470
Nach der Explosion . . .	119,12	495,72	18,5	55,305

Die Endluft enthielt :

	I.	II.	Mittel
$\ddot{C}$	58,12	58,39	58,255
O	36,31	36,21	36,260
N	5,57	5,40	5,485

und in absoluter Menge

$\ddot{C}$	332,05	CC.
O	206,68	„
N	31,26	„

Der Versuch dauerte 123 Minuten. Während dieser Zeit verzehrte das Thier 1271,8 CC. Sauerstoff, was für 1 Minute 10,3 CC. ergiebt. Dafür erschienen in der Endluft blofs 332,05 CC. Kohlensäure, während im Thier 939,75 CC. blieben = 0,567 vom Volum des Thieres. Zugleich findet sich in der Endluft ein Plus von 9,74 CC. Stickstoff.

Versuch 5. 3. August 1858.

Erwachsenes, kräftiges Kaninchen am Sauerstoffraum von 1500 CC. Beginn des Versuchs $2^h11'$. Die Lunge wird mit 9000 CC. Sauerstoff durchgewaschen. Der Raum wird abgeschlossen $2^h21'$. Das Stadium der Unruhe ist $2^h50'$ ausgebildet. $3^h12'$ sind bereits 500 CC. der Luft verschwunden. $3^h21'$ sind 550 CC. absorbirt. Die Narcose beginnt sich einzustellen. Reflexe finden noch an Pfoten und Augen statt. $3^h36'$ sind 600 CC. absorbirt. Reflexe sind nur noch an den Augen vorhanden. Extremitäten werden kühl und defshalb mit Wolle bedeckt. $3^h59'$ wird die Respiration langsam; es erfolgen in 1 Minute 9 Athemzüge und 100 Herzschläge. Der Tod erfolgt $4^h12'$. Volum der Endluft 580 CC.

Anfangsluft vor und nach dem Versuch :

Eudiometer II.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum	123,48	395,75	19,6	45,599
Mit Wasserstoff	341,85	607,06	19,6	193,630
Nach der Explosion . . .	150,24	421,42	19,7	59,048
Eudiometer III.				
Anfangsvolum	139,08	411,45	19,9	53,328
Mit Wasserstoff	364,55	633,77	19,7	215,498
Nach der Explosion . .	148,17	419,92	21,3	57,735

Die Luft enthielt :

	I.	II.	Mittel
O	98,38	98,613	98,495
N	1,62	1,39	1,505

und in absoluter Menge

O	1477,4 CC.
N	22,6 „
	1500,0 „

Endluft :

	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Absorptionsrohr II.				
Anfangsvolum	218,4	740,86	19,6	150,970
Mit ClCa getrocknet . .	214,9	757,97	19,9	151,834
Nach Absorption der C̈	82,124	620,36	21,7	47,197
Eudiometer III.				
Anfangsvolum	90,275	530,59	21,1	44,449
Mit Wasserstoff	200,02	641,26	21,0	119,113
Nach der Explosion . .	64,35	567,11	20,5	30,357
Absorptionsrohr VII.				
Anfangsvolum	181,83	736,92	19,6	125,020
Mit ClCa getrocknet .	178,92	751,50	19,9	124,568
Nach Absorption der C̈	66,30	636,21	21,7	39,076
Eudiometer II.				
Anfangsvolum	83,131	450,18	21,1	34,729
Mit Wasserstoff	231,650	596,53	21,0	128,322
Nach der Explosion . .	128,019	494,57	21,0	39,076
Absorptionsrohr III.				
Anfangsvolum	170,400	728,44	19,6	115,810
Mit ClCa getrocknet . .	168,400	742,74	19,9	115,874
Nach Absorption der C̈ .	62,958	631,02	21,7	36,804
Eudiometer III.				
Anfangsvolum	55,425	498,64	20,3	25,725
Mit Wasserstoff	164,185	604,49	20,2	92,566
Nach der Explosion . .	78,700	521,29	20,1	41,637

Diefs giebt die Zusammensetzung :

	I.	II.	III.	Mittel	
C̈	68,91	68,63	68,23	68,59	pC.
O	20,69	20,96	20,96	20,87	„
N	10,50	10,41	10,81	10,54	„

und in absoluter Menge :

C̈	397,82	CC.
O	121,05	„
N	61,13	„
	580,00	CC.

Der Versuch dauerte 111 Minuten; während dieser Zeit verzehrte das Thier 1356,35 CC. Sauerstoff, was für 1 Minute

12,3 CC. ergiebt. Dafür erscheinen in der Endluft blofs 397,82 CC. Kohlensäure; von dem verzehrten Sauerstoff fehlten mithin 958,53 CC., welche im Thier blieben. Das Volum dieses Thieres gleich dem des vorigen angenommen, was bei der anscheinend gleichen Gröfse beider ohne sehr beträchtlichen Fehler geschehen kann, ergiebt diefs 0,584 vom Volum des Thieres. Die Endluft zeigt ferner ein Plus von 38,53 CC. Stickstoff.

Zur leichteren Uebersicht stelle ich auch diese Versuchsreihe in folgender Tabelle zusammen :

Tabelle 2.

Versuchs-Nr.	Sauerstoffraum CC.	C̈ pC.	O pC.	N pC.
1	300	20,09	42,85	37,06
2	520	47,33	38,61	14,06
3	1460	27,53	58,53	13,80
4	1500	58,255	36,26	5,485
5	1500	68,59	20,87	10,54

Die nähere Betrachtung zeigt auch für diese Versuchsreihe die Unabhängigkeit der aufgenommenen Sauerstoffmenge vom Partiardruck dieses Gases in der Luft. Die Berechnung der in 1 Minute in der ersten Versuchsreihe aufgenommenen Sauerstoffmenge ergab 11,8, 12,7, 13,03, 13,27 CC., mithin Gröfsen, welche höchstens innerhalb der gewöhnlichen individuellen Grenzen schwanken. Dabei athmeten die Thiere sehr bald in einer sehr sauerstoffarmen Luft. Merkwürdigerweise ergaben die Thiere bei der zweiten Versuchsreihe fast genau dieselben Zahlen, nämlich 10,0, 10,3 und 12,3 CC. für 1 Minute, Zahlen, welche mit den obigen so gut als nur immer möglich übereinstimmen, während die Thiere bis zum letzten Augenblick in einer die atmosphärische an Sauerstoffreichthum übertreffenden Luft athmeten. Es stimmt diefs vollkommen mit den analogen Beobachtungen von **Regnault**

und Reiset, welche sie an Thieren machten, die in einer sauerstoffreicheren Luft athmeten. Die abweichenden Resultate, welche Allen und Pepys erhielten, rühren sicher von analytischen Fehlern her, was um so wahrscheinlicher wird, wenn man die enorm hohen Kohlensäurezahlen sieht, welche diese Beobachter erhielten, Zahlen, wie sie von keinem andern Beobachter auch nur annähernd erreicht wurden. Ueberdiefs erstrecken sich die Versuche von Allen und Pepys nur auf die kurze Zeit von 8 bis 10 Minuten, und sie geben selbst an, dafs der Athmende im zweiten Versuch vorher 5 Stunden lang starke Anstrengung gehabt hatte, was an sich schon nach Vierordt's und Scharling's Beobachtungen die Menge der gebildeten Kohlensäure steigert.

Für die Kohlensäure andererseits läfst sich aus den Versuchen der letzten Reihe ihre Abhängigkeit vom Absorptionsgesetz in Beziehung auf das Blut direct ableiten; das Verschwinden einer steigenden Menge derselben mit ihrem steigenden Partiardruck im Athmungsraum läfst sich auf eine andere Weise nicht wohl erklären.

Aufser dieser Thatsache erlaubten diese Versuche noch einige andere, nicht uninteressante Beobachtungen zu machen. Sie zeigen zunächst, dafs selbst bei eingetretener Narcose durch Kohlensäure die Sauerstoffaufnahme im Körper stetig vor sich geht, so dafs eine Widerlegung des gegentheiligen prophetischen Ausspruchs von Bernard *) überflüssig erscheint.

Sie zeigen aber ferner, dafs die Kohlensäure im Thierkörper in gehöriger Dosis die Wirkungen eines narcotischen Giftes entfaltet, welches bei einer Sättigung des Thieres acuten Tod zu erzeugen im Stande ist. Damit erstere Wirkungen deutlich zum Vorschein kommen, scheint es nöthig,

*) a. a. O. 8me leçon, p. 133 ff.

dafs ein Thier etwa den dritten Theil seines Volums an gasförmiger Kohlensäure aufnimmt, während die absoluten Mengen, welche es aufnehmen kann, bis es zu Grunde geht, in zwei Fällen etwas über die Hälfte von seinem Volum, 0,567 und 0,584, betragen.

Die Beobachtungen gestatten endlich den Schlufs, dafs nicht die Anhäufung von Kohlensäure in den Geweben und dem Blut es ist, was die Verlangsamung der Athembewegungen nach Durchschneidung des Vagus und die krampfhaften Zufälle beim Erstickungstod hervorruft; denn auch ein sehr beträchtlicher Kohlensäuregehalt des Blutes erzeugt keine Reizung des verlängerten Markes und der Kohlensäuregehalt der Lungenluft keine Reflexe. Vielmehr ist es bei den letzten Zufällen geradezu der Mangel am nothwendigen Sauerstoff, welchem sie ihre Entstehung verdanken, und eben diesem Mangel müssen wir die ersten und alle folgenden Athemzüge zuschreiben, welche der thierische Organismus vollführt. Dasselbe Gefühl, welches uns als Hunger und Durst nöthigt, die verloren gegangenen Atome des Organismus durch neue zu ersetzen, dasselbe Gefühl veranlafst uns zur fortlaufenden Zufuhr des für den Lebensprocefs unentbehrlichen Sauerstoffs, welcher allenthalben als wichtigster Factor in den Vorgängen des Stoffwechsels und der Organfunction auftritt.

Die Versuche der ersten Reihe zeigten, dafs es gelingt, durch das Athmen einem gegebenen Luftvolum seinen Sauerstoff bis auf sehr geringe Quantitäten zu entziehen, ehe der Tod eintritt. Sie liefsen aber die Frage eigentlich unbeantwortet, bei welchem Procentgehalt an Sauerstoff die Luft unfähig wird, das Leben zu erhalten. Ich versuchte, auch diese Frage noch durch eine Reihe von Versuchen zu erledigen. Leider gestatteten es mir Zeit und Umstände nicht,

auch diese Versuchsreihe in ihrem vollen Umfang durchzuführen, so dafs die gewonnenen Resultate mehr als Anhaltspunkte für zukünftige Untersuchungen gelten müssen.

Die zu diesen Versuchen nöthige Luft wurde in einem grofsen Ballon nach der bekannten Methode mit Phosphor ihres Sauerstoffs beraubt und dann durch eine Waschflasche mit concentrirter Kalilösung und mehrere U förmige Röhren mit feuchtem Kalihydrat in einen Döbereiner'schen Quecksilbergasometer geleitet, dessen Glocke graduirt war. Das zugeleitete Gas konnte als reiner Stickstoff höchstens mit sehr geringen Mengen von Sauerstoff betrachtet werden. Im Gasometer konnte es mit einer beliebigen Menge atmosphärischer Luft gemischt werden. Nach erfolgter Zuleitung der letzteren wurde der Gasometer geschüttelt, um die Mengung der Gase zu befördern, und jedesmal mindestens zwei Stunden gewartet, um der vollkommenen Mischung sicher zu sein. Unmittelbar vor dem Versuch wurde eine Probe des Gases zur Analyse in den Eudiometer gefüllt.

Der Gasometer wurde durch einen Caoutchoucschlauch mit einem der früher beschriebenen Ventile in Verbindung gesetzt, durch welches das Thier einathmete, während durch ein zweites Ventil die Exspirationsluft ungehindert in das Freie entweichen konnte. Die Ventile standen auch hier mit der Trachea in unmittelbarer Verbindung; ebenso wurde die Dichtigkeit der Luft auch hier durch eine entsprechende Schraubenvorrichtung am Gasometer constant erhalten. Der Inhalt des letzteren erlaubte es nicht, die einzelnen Versuche über eine Viertelstunde auszudehnen.

Die Analysen der Luft wurden ohne Benutzung des Wasserbehälters für constante Temperatur ausgeführt. Das benutzte Zimmer war zu dieser Zeit fortwährend leer und die Schwankungen in der Temperatur desselben nur unbedeutend. Vor jeder Ablesung wurde etwa 1 Stunde ge-

wartet, um die Temperaturdifferenzen ausgleichen zu lassen. Die analytischen Fehler können daher in den folgenden Fällen nicht über ein bis höchstens zwei Zehntel eines Procents betragen, wenn solche überhaupt bedingt waren; diese Gröfsen kommen bei der vorliegenden Untersuchung aber nicht in Betracht, da die Individualität der Thiere viel gröfsere Differenzen in den Beobachtungen mit sich bringt.

Die nur in beschränkter Zahl angestellten Versuche waren folgende:

Versuch 1. 7. September 1858.

Das Thier athmet 13 Minuten lang aus dem Gasometer ein. Die Athemzüge erscheinen nach einiger Zeit etwas tiefer und ausgiebiger als gewöhnlich, ohne dafs sich sonst irgend bemerkenswerthe Zufälle einstellen.

Die Analyse der Luft ergiebt folgende Zahlen:

Eudiometer II.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum	212,029	492,317	20,5	97,09
Mit Wasserstoff	278,75	556,60	20,7	144,22
Mit Knallgas	310,00	572,42	20,7	164,95
Nach der Explosion . .	215,76	495,39	20,7	99,35

Die Zusammensetzung der Luft ist somit:

O	15,40 pC.
N	84,60 „

Versuch 2. 9. September 1858.

Das Thier wird an den Gasometer gebracht $11^h 1'$. Nach 30 Secunden stellt sich bereits starke Unruhe ein, die in weiteren 30 Secunden bis zu heftigen Suffocationserscheinungen sich steigert. Dasselbe Resultat wird erhalten bei einer Wiederholung des Versuchs nach einer halben Stunde.

Die Analyse der Luft ergiebt:

Eudiometer II.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum	182,69	468,208	19,4	79,86
Mit Wasserstoff . . .	250,73	533,59	20,0	124,66
Mit Knallgas	320,40	562,40	20,0	167,90
Nach der Explosion . .	240,74	524,12	19,9	117,61

Die Zusammensetzung ist mithin :

O 2,94 pC.
N 97,06 „

Versuch 3. Zu der im Gasometer enthaltenen Luft wird eine weitere Portion atmosphärischer Luft zugelassen. Nach erfolgter gehöriger Mischung wird das Thier mit dem Gasometer in Verbindung gesetzt. Dasselbe athmet ununterbrochen 15 Minuten. Die Athemzüge erscheinen aufserordentlich tief und ausgiebig, wie bei einem in mäfsiger Athemnoth befindlichen Menschen; nach Beendigung des Versuchs athmet das Thier sehr rasch und energisch. Weitere Erscheinungen treten nicht ein.

Die Analyse der Luft ergiebt folgende Zahlen :

Eudiometer II.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum	164,90	449,29	19,9	69,05
Mit Wasserstoff	225,25	508,17	20,1	106,62
Mit Knallgas	270,04	524,32	20,0	131,93
Nach der Explosion . .	201,28	485,35	20,0	91,02

Diefs giebt die Zusammensetzung :

O 7,53 pC.
N 92,47 „

Versuch 4. 10. September 1858.

Ein erwachsenes Kaninchen wird mit dem Gasometer in Verbindung gesetzt und athmet 12 Minuten lang ohne bemerkliche Beschwerden.

Die Analyse giebt folgende Zahlen :

Eudiometer II.	Volum	Druck	°C.	Versuch bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum	249,83	521,25	21,9	120,56
Mit Wasserstoff . . .	406,33	673,07	22,0	253,11
Mit Knallgas	435,92	682,12	22,0	275,19
Nach der Explosion . .	349,06	617,17	22,0	199,37

Diefs giebt die Zusammensetzung :

O 14,85 pC.

N 85,15 „

Versuch 5. 11. September 1858.

Der Versuch beginnt 11ʰ15′. Nach Verlauf einer Minute ist die heftigste Suffocation ausgebildet. Eine Wiederholung des Versuchs nach einer halben Stunde giebt das gleiche Resultat.

Die Analyse ergiebt Folgendes :

Eudiometer II.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum	202,81	488,43	19,6	92,42
Mit Wasserstoff	264,29	547,71	19,8	134,97
Mit Knallgas	330,34	566,00	20,0	174,22
Nach der Explosion . .	258,19	541,30	20,2	130,14

Die Zusammensetzung ist :

O 1,74 pC.

N 98,26 „

Versuch 6. Zu der Luft des vorigen Versuchs wird atmosphärische Luft zugefügt. Nach erfolgter Mischung wird das Thier mit dem Gasometer in Verbindung gesetzt. Es athmet 15 Minuten lang sehr heftig und ausgiebig, mit Anstrengung aller Muskeln; die geringste Verminderung in der Dichtigkeit der Athmungsluft reicht hin, ausgesprochene Suffocationszufälle zu erregen.

Die Analyse giebt folgende Zahlen :

Eudiometer II.	Volum	Druck	°C.	Volum bei 0° und 1 M.
Anfangsvolum	216,99	499,51	20,6	100,79
Mit Wasserstoff	288,94	569,81	20,6	153,10
Mit Knallgas	340,82	582,31	20,6	184,65
Nach der Explosion . .	271,72	552,53	20,5	139,65

Diefs giebt die Zusammensetzung :

O 4,48 pC.
N 95,52 „

Ich stelle auch diese Versuchsreihe in einer Tabelle zusammen :

Dauer des Versuchs	Versuchs-Nr.	O pC.	N pC.	Erscheinungen
1′	5	1,74	98,26	Rasche Suffocation
„	2	2,94	97,06	„
15′	6	4,48	95,52	Beschwerliche Respiration
„	3	7,53	92,47	Tiefe Athemzüge
„	4	14,85	85,15	Keine besonderen Erscheinungen
„	1	15,40	84,60	

Diese Versuche zeigen, so weit die kurze Beobachtungsdauer uns Schlüsse gestattet, dafs ein Sauerstoffgehalt der Luft, welcher ²/₃ von dem normalen Gehalt an diesem Gase beträgt, ohne wesentlichen Einflufs auf die Vorgänge der Respiration ist. Sie zeigen ferner, dafs der Sauerstoffgehalt der Athmungsluft bis zum dritten Theil von dem der atmosphärischen Luft herabgedrückt werden kann, bis überhaupt ein merklicher Einflufs dieser Verminderung auf die Ausgiebigkeit des Luftwechsels in den Lungen zur Beobachtung kommt. Hier scheint jedoch auch die Grenze zu liegen, bei welcher das Leben noch durch längere Zeit erhalten bleiben kann. Ein weiteres Herabsinken des Sauerstoffgehaltes bis zu 4 oder 5 pC. hat bereits Erscheinungen zur Folge, wie sie nur bei beträchtlichen Störungen der Sauerstoffaufnahme in das Blut zur Beobachtung kommen, während ein Herabsinken unter 3 pC. die zur Erhaltung des Lebens nöthige Sauerstoffmenge dem Blute nicht mehr aufzunehmen gestattet und raschen Tod unter den ausgesprochenen Erscheinungen der Suffocation herbeiführt.

Die Beobachtungen stehen mit den Erfahrungen über das Athmen auf hohen Bergen und in grofsen Tiefen voll-

kommen in Einklang. Ueberall, so weit der Mensch bis jetzt vorzudringen vermochte, befindet er sich in einer Atmosphäre, welche ihm den nöthigen Sauerstoff in hinreichender Menge liefert, und der Organismus selbst besitzt durch die Möglichkeit einer Vergröfserung der Berührungsfläche zwischen Gas und Blut und der rascheren Lüftung bis zu einem gewissen Grade noch die Fähigkeit, den Mangel an der zum Leben nothwendigen Sauerstoffmenge in der äufseren Luft zu ersetzen.

Die beschriebene Versuchsmethode würde noch zur Erörterung mancher interessanter Fragen sich anwenden lassen. So viel sich bis jetzt absehen läfst, sind erhebliche Fehler in derselben nicht begründet; bei den vielfachen Modificationen, deren sie fähig ist, und bei der leichten Handhabung, welche sie gestattet, dürfte ihre ausgedehntere Anwendung zu manchen sowohl für die Physiologie, als namentlich auch für die experimentelle Pathologie wichtigen Thatsachen führen.

Ueber neue Derivate des Salicylols und des Eugenols;

von *A. Cahours* *).

Derivate des Salicylols (Salicylwasserstoffs).

Acetosalicyl. — Bei Einwirkung von Acetylchlorür auf Benzoylwasserstoff in verschlossenen Gefäfsen bildet sich

---

*) Nach vorläufigen Mittheilungen wurden die auf die Derivate des Salicylols bezüglichen Resultate schon Bd. CIV, S. 109, die auf die Derivate des Eugenols bezüglichen Bd. CV, S. 263 dieser Annalen

nach Bertagnini's Versuchen Zimmtsäure, entsprechend der Gleichung :

$$C_{14}H_6O_2 + C_4H_3O_2Cl = ClH + C_{18}H_8O_4,$$

was ganz der Zersetzung entspricht, welche die Zimmtsäure bei Einwirkung von Alkalihydraten erleidet :

$$C_{18}H_8O_4 + 2(KO, HO) = C_{14}H_5O_3, KO + C_4H_3O_3, KO + 2 H.$$

Die Zersetzung wie die Synthese der Zimmtsäure spricht also dafür, dafs dieselbe eine gepaarte Säure ist, welche die Elemente der Benzoësäure und der Essigsäure enthält und unter Mitwirkung von Wasser diese Säuren wieder bilden kann.

Da zwischen der Cumarsäure und dem Salicylol ähnliche Beziehungen bestehen, wie zwischen der Zimmtsäure und dem Benzoylwasserstoff, so hoffte ich, in entsprechender Weise Cumarsäure in gröfserer Menge darstellen und sie einer genaueren Untersuchung unterwerfen zu können. Diese Hoffnung bestätigte sich indessen nicht.

Ich brachte in eine an einem Ende verschlossene, ziemlich weite und etwa 50 Centimeter lange Glasröhre eine Mischung gleicher Volume Salicylol und Acetylchlorür. In der Kälte mischen sich diese beiden Flüssigkeiten ohne auf einander einzuwirken, aber bei dem Erwärmen tritt eine reichliche Entwickelung von Chlorwasserstoff ein und die Mischung wird dickflüssiger. Sowie die Gasentwickelung nachläfst, schmilzt man die Glasröhre zu und erhitzt sie noch einige Stunden lang auf 100°. Läfst man sie dann sehr langsam erkalten, so wird ihr Inhalt zu einer Masse schöner prismatischer Krystalle von bräunlicher Farbe, welche man

---

kurz angegeben. Wir nehmen aus Cahours' seitdem veröffentlichter ausführlicher Abhandlung : Recherches sur les corps isomères (Ann. ch. phys. [3] LII, 189) die specielleren Angaben über die neuen Verbindungen hier auf. D. R.

durch Pressen zwischen Fliefspapier und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt.

Die so erhaltene Substanz ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, viel reichlicher löslich in siedendem Alkohol; aus letzterer Lösung scheidet sie sich bei dem Erkalten fast vollständig in schönen Nadeln ab. In Aether ist sie nur wenig löslich. Chlor, Brom und rauchende Salpetersäure wirken energisch auf diese Substanz ein und geben damit krystallisirbare Substitutionsproducte.

Die Analyse dieser Substanz ergab die Formel $C_{18}H_8O_6$:

	Gefunden			Berechnet	
Kohlenstoff	65,91	65,72	C_{18}	108	65,85
Wasserstoff	4,81	4,89	H_8	8	4,78
Sauerstoff	—	—	O_6	48	29,37
				164	100,00.

Die Zusammensetzung dieser Substanz ist somit die der Cumarsäure, aber die Eigenschaften sind ganz verschieden; beide sind nur isomer. Ich nenne die neue Verbindung *Acetosalicyl*. Unter denselben Umständen wird die mit dem Salicylol isomere Benzoësäure bei Einwirkung von Acetylchlorür zu einem anderen isomeren Körper, der s. g. wasserfreien Essigsäure-Benzoësäure, welche durch Wasser zu Essigsäure- und Benzoësäurehydrat gespalten wird.

Das Acetosalicyl besitzt eine merkwürdige Beständigkeit. Es kann bei Rothglühhitze über wasserfreien Baryt destillirt werden ohne sich zu zersetzen; ein solches Destillat ergab 66,05 pC. Kohlenstoff und 4,82 Wasserstoff.

Benzosalicyl. — Ich habe in einer vor mehreren Jahren veröffentlichten Abhandlung über die Benzoyl- und die Salicylverbindungen dargethan, dafs das Benzoylchlorür bei seiner Einwirkung auf Salicylwasserstoff eine der vorhergehenden ähnliche krystallisirbare Substanz bildet, die auch bei der trockenen Destillation von benzoësaurem Kupfer entsteht und

welche als *Parasalicyl* benannt wurde. Ich habe diese Substanz nochmals dargestellt und an ihr wieder alle Eigenschaften des Parasalicyls gefunden; eine neue Analyse gab mir folgende Resultate, welche mit denen meiner früheren Versuche übereinstimmen:

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	74,47	C_{28}	168	74,33
Wasserstoff	4,52	H_{10}	10	4,44
Sauerstoff	—	O_6	48	21,23
			226	100,00.

Toluosalicyl. — Das Toluylchlorür giebt, wie sich erwarten liefs, analoge Resultate. Setzt man zu Salicylol ein gleiches Volum Toluylchlorür, so tritt eine vollständige Mischung beider Flüssigkeiten ohne Wärmeentwickelung oder sonstige besondere Erscheinung ein; aber erhitzt man die Mischung mittelst einiger Kohlen, so erfolgt alsbald lebhafte Einwirkung und Chlorwasserstoff entwickelt sich in reichlicher Menge. Sobald diese Gasentwickelung aufhört, unterbricht man die Operation und läfst dann erkalten. Die Flüssigkeit erstarrt bald zu einer bräunlichen Masse, welche man zwischen Fliefspapier ausprefst und dann mit heifser Kalilauge behandelt, um das unzersetzt gebliebene Salicylol oder das Toluylchlorür zu beseitigen. Wenn das wässerige Kali nichts mehr aufnimmt, wascht man den Rückstand mit siedendem Wasser um ihn von Alkali zu befreien, und reinigt ihn zuletzt noch durch wiederholtes Umkrystallisiren aus starkem Alkohol.

Das in dieser Weise dargestellte Toluosalicyl bildet glänzende farblose zerreibliche Prismen, die bei wenig erhöhter Temperatur zu einer farblosen, bei dem Erkalten deutlich krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmelzen. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem Wasser und kaltem Alkohol, in ziemlicher Menge löslich

in siedendem Alkohol, und scheidet sich aus letzterer Lösung in um so gröfseren Krystallen ab, je langsamer dieselbe erkaltet. In Aether löst es sich leichter als in Alkohol. Es zeigt eine sehr grofse Beständigkeit; nicht nur bleibt es bei dem Kochen mit concentrirter Kalilauge unverändert, sondern es läfst sich auch über festes Kalihydrat destilliren ohne Zersetzung zu erleiden. Durch Chlor, Brom und rauchende Salpetersäure wird es unter Bildung krystallisirbarer Producte angegriffen.

Das Toluosalicyl ergab die Zusammensetzung :

	gefunden			berechnet	
Kohlenstoff	74,95	74,90	C_{30}	180	75,0
Wasserstoff	5,10	5,07	H_{12}	12	5,0
Sauerstoff	—	—	O_6	48	20,0
				240	100,0.

Ich will bei dieser Gelegenheit noch Einiges über das *Toluylchlorür* mittheilen. Man erhält diese Verbindung sehr leicht nach dem Verfahren, welches ich für die Darstellung solcher organischer Chlorverbindungen im Allgemeinen vor 10 Jahren angegeben habe. Man bringt in eine zweifach-tubulirte Retorte äquivalente Gewichtsmengen Toluylsäure und Phosphorsuperchlorid; es ist vortheilhaft, das letztere schwach überschüssig sein zu lassen. Das in der Vorlage sich sammelnde Rohproduct giebt durch wiederholte fractionirte Rectification eine farblose Flüssigkeit von gröfserem spec. Gewicht als das des Wassers, die an der Luft raucht und das Licht stark bricht. Durch Wasser wird dieselbe rasch zersetzt, unter Freiwerden von Chlorwasserstoff und Bildung von Toluylsäurekrystallen. Durch Alkohol wird sie zersetzt unter starker Wärmeentwickelung und Bildung von toluylsaurem Aethyl, welches sich isoliren läfst durch Zusatz von alkalihaltigem Wasser zu der alkoholischen Flüssigkeit, Trocknen mittelst Chlorcalcium und Rectificiren. Bei dem

Zusammenreiben mit trockenem kohlensaurem Ammoniak erhitzt sich das Toluylchlorür stark und wird es zu Toluamid. Es siedet zwischen 214 und 216°; sein spec. Gewicht ist 1,175. Bei der Analyse ergab es :

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	61,83	C_{16}	96,0	62,13
Wasserstoff	4,47	H_7	7,0	4,53
Chlor	23,07	Cl	35,5	22,97
Sauerstoff	—	O_2	16,0	10,37
			154,5	100,00.

Cumosalicyl. — Das Cumylchlorür verhält sich gegen Salicylwasserstoff eben so wie die im Vorstehenden besprochenen Chlorverbindungen. In der Kälte findet keine Einwirkung statt; beim Erwärmen entwickelt sich reichlich Chlorwasserstoff und es bildet sich ein festes Product, welches in ähnlicher Weise, wie oben angegeben, gereinigt wird.

Das durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigte Cumosalicyl bildet farblose glänzende, leicht zerreibliche Prismen. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem Wasser, reichlicher löslich in Alkohol, namentlich in der Wärme. Aether löst es noch leichter. Es schmilzt beim Erhitzen zu einer klaren, bei dem Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Festes Aetzkali und Kalilösung wirken auf es weder in der Kälte noch in der Hitze ein. Chlor, Brom und rauchende Salpetersäure wirken auf es ein, unter Bildung krystallisirbarer Producte.

Es ergab die Zusammensetzung :

	gefunden			berechnet	
Kohlenstoff	75,71	75,88	C_{34}	204	76,1
Wasserstoff	6,05	5,90	H_{16}	16	5,9
Sauerstoff	—	—	O_6	48	18,0
				268	100,0.

Anisosalicyl. — Wendet man Anisylchlorür an der Stelle des Cumylchlorürs an, so treten ganz ähnliche Erscheinungen wie die eben angegebenen auf. Das Einwirkungsproduct wird nach vorgängigem Waschen mit wässerigem Alkali und mit reinem Wasser in siedendem Alkohol gelöst; bei langsamem Erkalten der Lösung scheidet sich eine, meistens gelblich gefärbte, krystallinische Substanz aus. Durch Auspressen derselben zwischen Fliefspapier und Umkrystallisiren erhält man sie farblos.

Das auf diese Art dargestellte Anisosalicyl bildet farblose, durchsichtige, zerreibliche Prismen. Es ist in kaltem oder heifsem Wasser kaum löslich, aber ziemlich leicht löslich in Alkohol, namentlich in siedendem. Auch in Aether ist es löslich. Eben so wie die vorhergehenden Verbindungen wird auch das Anisosalicyl bei anhaltendem Kochen mit concentrirter Kalilösung nicht zersetzt. Es ergab die Zusammensetzung:

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	70,60	C_{30}	180	70,31
Wasserstoff	4,77	H_{12}	12	4,68
Sauerstoff	—	O_8	64	25,01
			256	100,00.

Das Succinylchlorür verhält sich gegen das Salicylol eben so wie die vorhergehenden Chlorverbindungen; man erhält ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Product, welches ich nicht analysirt habe, dessen Constitution indessen der der im Vorstehenden beschriebenen Verbindungen analog sein mufs. Sicher ist, dafs es wie diese durch Aetzkali nicht zersetzt wird.

Cyanosalicyl. — Da das Indigblau, indem es bei Einwirkung von Alkalihydraten das Wasser zersetzt, Salicylsäure bilden kann, und da andererseits die vom Indigo sich ableitenden wie die Salicyl-Verbindungen ein grofses Be-

streben zeigen, in Phenylverbindungen überzugehen, so liefs sich hoffen, man könne das Salicylol zu Isatin umwandeln, da die Zusammensetzung beider Substanzen nur in der Art verschieden ist, als ob in dem Isatin sich 1 Aeq. Cyan an der Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff in dem Salicylol befände. Es war also die Frage zu lösen, ob das Cyanosalicyl mit dem Isatin identisch oder nur isomer ist. Zur Entscheidung dieser Frage liefs ich Bromcyan, in wasserfreiem Alkohol gelöst, auf die Kaliumverbindung des Salicylols einwirken. Läfst man die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen, so sieht man bald Bromkalium sich abscheiden, während in dem Alkohol eine Substanz gelöst bleibt, die bei dem Verdunsten der Lösung in Form gelblicher Krystallschuppen erhalten wird. Letztere Verbindung verhält sich wie eine sehr schwache Base; sie kann sich mit Säuren vereinigen. Sie hat die Zusammensetzung des Isatins, aber Nichts von den Eigenschaften desselben. Die Analyse ergab :

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	65,13	C_{16}	96	65,30
Wasserstoff	3,51	H_5	5	3,40
Stickstoff	—	N	14	9,52
Sauerstoff	—	O_4	32	21,78
			147	100,00.

Läfst man Bromcyan auf das mit der Kaliumverbindung des Salicylols isomere benzoësaure Kali einwirken, so ist das Resultat ein ganz anderes. Es findet eine reichliche Entwickelung von Kohlensäure statt, und ein flüchtiges Oel von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Benzonitrils geht über, zugleich mit einer festen neutralen stickstoffhaltigen Substanz; der Rückstand besteht aus Bromkalium. Die Einwirkung erfolgt ganz einfach entsprechend der Gleichung :

$$C_{14}H_5KO_4 + C_2NBr = 2\,CO_2 + BrK + C_{14}H_5N.$$

Diese Zersetzung ist nicht eine vereinzelt dastehende

Thatsache; die der Benzoësäure homologen Säuren verhalten sich, wie ich gefunden habe, in ganz entsprechender Weise. So wird das cuminsaure Kali zu Cumonitril, entsprechend der Gleichung :

$$C_{20}H_{11}KO_4 + C_2NBr = 2\,CO_2 + BrK + C_{20}H_{11}N.$$

Ich habe mich durch vergleichende Untersuchungen überzeugt, dafs die auf diese Art dargestellten Nitrile mit denjenigen, welche man durch Destillation der Ammoniaksalze der entsprechenden Säuren mit wasserfreier Phosphorsäure erhält, vollkommen identisch sind.

Derivate des Eugenols (der Nelkensäure).

Da der bisher als Nelkensäure bezeichnete Bestandtheil des flüchtigen Nelkenöls sich, wie das Salicylol, direct mit Basen verbinden kann und er zu der Cuminsäure in einem ähnlichen Verhältnifs der Isomerie steht, wie es zwischen dem Salicylol und der Benzoësäure besteht, so warf sich mir die Frage auf, ob nicht die Einwirkung organischer Chlorverbindungen auf jenen Bestandtheil des Nelkenöls analoge Resultate ergeben könne, wenn gleich das Salicylol und die s. g. Nelkensäure, für welche ich die Bezeichnung *Eugenol* vorschlage, Verschiedenheiten zeigen, die auf eine Verschiedenheit ihrer Constitution schliefsen lassen können. Das Salicylol bindet bei Mitwirkung von Alkalien 2 Aeq. Sauerstoff unter Bildung von Salicylsäure, während das Eugenol Nichts Derartiges zeigt; ferner wird das Salicylol bei Einwirkung von Chlor, Brom oder Salpetersäure zu bestimmten und krystallisirbaren Substitutionsproducten, während das Eugenol unter denselben Umständen zu klebrigen oder zähen, nicht flüchtigen Producten wird, welche sich nicht reinigen und somit auch keiner Analyse unterwerfen lassen.

Die Chlorüre des Benzoyls, des Toluyls, des Cumyls und des Anisyls verhalten sich gegen das Eugenol eben so wie gegen

das Salicylol; in der Kälte tritt einfache Mischung ohne Wärmeentwickelung ein, bei höherer Temperatur findet Einwirkung statt unter reichlicher Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure und Bildung eines zähen Products, das bei Behandlung mit Kali fest wird. Aus diesem Product lassen sich durch Waschen desselben mit Wasser, Auspressen zwischen Fliefspapier und Auflösen in siedendem Alkohol krystallisirbare Substanzen erhalten, welche im Folgenden genauer beschrieben werden sollen.

Benzeugenyl. — Benzoylchlorür löst sich in Eugenol in der Kälte unverändert auf; selbst nach mehreren Stunden tritt keine Einwirkung ein. Erhitzt man aber die Mischung, so entwickelt sich bald Chlorwasserstoff in reichlicher Menge und die Substanz verdickt sich und färbt sich dunkelbraun. Sobald die Entwickelung von Chlorwasserstoff aufhört und die Masse nur noch hellbräunlichgelb gefärbt ist, verschliefst man das sie enthaltende Gefäfs und läfst es erkalten. Bis zum andern Tage ist manchmal die zähe Flüssigkeit zu einer aus deutlichen Krystallen bestehenden Masse geworden, während in anderen Fällen der flüssige Zustand fortdauert; setzt man aber dem flüssigen Product concentrirte Kalilauge zu, um das im Ueberschusse vorhandene Eugenol oder Benzoylchlorür zu beseitigen, so tritt alsbald Festwerden der Masse ein. Die so erhaltene Substanz wird nun mit Wasser gewaschen, zwischen Fliefspapier ausgeprefst und mit siedendem Alkohol behandelt, in welchem sie sich ziemlich leicht löst; aus dieser Lösung scheiden sich bei dem Erkalten oder Verdunsten deutliche Krystalle ab.

Die so erhaltene Substanz, welche ganz neutral ist und die ich als Benzeugenyl bezeichne, bildet nadelförmige Krystalle, die gewöhnlich hellamberfarbig sind, sich aber durch Destillation oder wiederholtes Umkrystallisiren ganz farblos erhalten lassen. Sie ist unlöslich in kaltem oder heifsem

Wasser, ziemlich löslich in siedendem Alkohol und auch in Aether. Sie schmilzt zwischen 50 und 55° und siedet bei einer über 360° liegenden Temperatur. Concentrirtes wässeriges Aetzkali wirkt auf das Benzeugenyl weder in der Kälte noch bei dem Kochen zersetzend ein. Anders aber verhält sich festes Aetzkali, welches auf das Benzeugenyl ähnlich wie auf zusammengesetzte Aetherarten oder neutrale Fette einwirkt und eine Verschiedenheit des Verhaltens des Benzeugenyls von dem der in analoger Weise aus Benzoylchlorür und Salicylol entstehenden Substanz nachweist; das bei Einwirkung festen Aetzkali's entstehende Product löst sich nämlich leicht in Wasser, und Säuren scheiden daraus Eugenol und Benzoësäure ab. Brom und Salpetersäure wirken auf das Benzeugenyl energisch ein, wahrscheinlich unter Bildung von Substitutionsproducten, die ich indessen nicht näher untersucht habe.

Das Benzeugenyl ergab die Zusammensetzung :

	gefunden			berechnet		
Kohlenstoff	75,88	75,69	75,59	C_{34}	204	76,12
Wasserstoff	6,03	6,08	6,07	H_{16}	16	5,97
Sauerstoff	—	—	—	O_6	48	17,91
					268	100,00.

Tolueugenyl. — Toluylchlorür zeigt gegen Eugenol ganz dasselbe Verhalten wie Benzoylchlorür. Das Einwirkungsproduct wird durch Behandlung mit Kali und Umkrystallisiren rein erhalten. Das so dargestellte Tolueugenyl bildet denen des Benzeugenyls sehr ähnliche nadelförmige Krystalle; es ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, noch löslicher in Aether. Festes Aetzkali verhält sich gegen es wie gegen Benzeugenyl; in der Hitze tritt vollständige Zersetzung ein, und Eugenol und Toluylsäure werden wieder gebildet.

Die Zusammensetzung des Tolueugenyls ist :

	gefunden			berechnet	
Kohlenstoff	76,37	76,40	C_{36}	216	76,59
Wasserstoff	6,47	6,49	H_{16}	18	6,38
Sauerstoff	—	—	O_6	48	17,03
				282	100,00.

Cumeugenyl. — Das in ganz gleicher Weise aus Cumylchlorür und Eugenol sich bildende und eben so, wie die vorhergehenden Verbindungen, zu reinigende Cumeugenyl bildet glänzende farblose Tafeln, die schon bei geringer Erwärmung schmelzen und sich über 400° verflüchtigen. Durch siedende Kalilösung wird es nicht angegriffen; durch festes Kalihydrat wird es in der Hitze unter Bildung von Eugenol und Cuminsäure zersetzt. Rauchende Salpetersäure wirkt auf das Cumeugenyl lebhaft ein; es entsteht eine röthlichgelbe zähe Masse, in welcher Krystalle bemerkbar sind.

Das Cumeugenyl ergab die Zusammensetzung :

	gefunden				berechnet	
Kohlenstoff	77,15	76,91	77,26	C_{40}	240	77,42
Wasserstoff	7,24	7,12	7,06	H_{22}	22	7,09
Sauerstoff	—	—	—	O_6	48	15,49
					310	100,00.

Es ist isomer mit der wasserfreien Cuminsäure, zeigt aber ganz andere Eigenschaften.

Anisylchlorür verhält sich gegen Eugenol eben so wie die im Vorhergehenden besprochenen Chlorverbindungen, und giebt ein krystallisirbares, in wässerigem Kali unlösliches Product, welches ich nicht analysirt habe, da aus seiner Bildungsweise genugsam hervorgeht, dafs seine Zusammensetzung der der vorstehend beschriebenen Verbindungen analog sein mufs.

Eugenäthyl. — Das Eugenol läfst sich nicht in derselben Weise wie die ihm isomere Cuminsäure — durch Auflösen in wasserfreiem Alkohol, Sättigen der Lösung mit Chlorwas-

serstoffgas und Erhitzen derselben zum Sieden — ätherificiren, doch läfst sich das Eugenäthyl (nelkensaure Aethyl) in der Art darstellen, dafs man die Kaliumverbindung des Eugenols in verschlossenen Gefäfsen mit Jodäthyl zersetzt; es entsteht dann Eugenäthyl unter gleichzeitiger Bildung von Jodkalium. Durch Waschen mit verdünntem wässerigem Alkali, Trocknen mittelst Chlorcalcium und Rectificiren gereinigt bildet dasselbe eine farblose neutrale, aromatisch und entfernt an Gewürznelken erinnernd riechende Flüssigkeit, welche gegen 240° siedet, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und in Aether ist, durch Chlor, Brom und rauchende Salpetersäure mit Heftigkeit unter Bildung nicht weiter untersuchter zäher Producte angegriffen wird. Die Zusammensetzung des Eugenäthyls ergab sich :

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	74,82	C_{24}	144	75,00
Wasserstoff	8,40	H_{16}	16	8,33
Sauerstoff	—	O_4	32	16,67
			192	100,00.

Ueber die Aequivalentgewichte der einfachen Körper;

von *J. Dumas* *).

Obschon es mir noch nicht möglich war, die begonnene Revision der Aequivalentgewichte zu Ende zu führen, habe ich doch einige weitere Resultate erhalten, die mir beachtenswerth scheinen und, indem sie die früher ausgesproche-

*) Compt. rend. XLVI, 951.

nen allgemeineren Ansichten bestätigen, neue Hülfsmittel abgeben, die Zulässigkeit und Richtigkeit dieser Ansichten zu prüfen.

Unter den von mir untersuchten Körpern haben zwei und zwanzig Aequivalentgewichte, die Multipla von dem des Wasserstoffs nach ganzen Zahlen sind :

Sauerstoff	8	Jod	127
Schwefel	16	Kohlenstoff	6
Selen	40	Silicium	14
Tellur	64	Molybdän	48
Stickstoff	14	Wolfram	92
Phosphor	31	Lithium	7
Arsen	75	Natrium	23
Antimon	122	Calcium	20
Wismuth	214	Eisen	28
Fluor	19	Cadmium	56
Brom	80	Zinn	59

Sieben haben Aequivalentgewichte, welche Multipla von dem halben Aequivalentgewicht des Wasserstoffs sind :

Chlor	35,5	Nickel	29,5
Magnesium	12,5	Kobalt	29,5
Mangan	27,5	Blei	103,5
Baryum	68,5		

Drei endlich haben Aequivalentgewichte, welche Multipla von dem Viertel des Aequivalentgewichts des Wasserstoffs sind :

Aluminium	13,75	Zink	32,75
Strontium	43,75		

In jeder dieser Reihen sind die bei den einzelnen Versuchen erhaltenen Resultate im Allgemeinen den Mittelzahlen, wie sie in den vorstehenden Tabellen angegeben sind, so nahekommend, dafs man nicht eins der hier genannten Elemente aus einer Reihe in eine andere stellen kann, ohne sich mit den Ergebnissen der Versuche erheblich in Widerspruch zu setzen. Je mehr man die Versuche vervielfältigt, um so mehr Bestätigung findet man im Gegentheil für die hier angegebenen Zahlen.

Unter den Vergleichungen, welche diese Zahlen zulassen, ist die folgende bemerkenswerth :

N	14	P	31	As	75	Sb	122
Fl	19	Cl	35,5	Br	80	J	127

Die Aequivalentgewichte N und Sb zeigen dieselbe Differenz (108) wie Fl und J; die Aequivalentgewichte N und As dieselbe Differenz (61) wie Fl und Br. Die Zahlen der oberen Horizontalreihe sind sämmtlich um 5 kleiner als die der unteren; eine Ausnahme findet sich nur bei P und Cl, wo diese Differenz 4,5 ist. Alle Versuche, die ich bis jetzt angestellt habe um eine Fehlerquelle bei der Bestimmung des Aequivalentgewichts des Phosphors zu entdecken und dasselbe zu berichtigen, gaben bis jetzt nur das Resultat, dafs sich das von Schrötter ermittelte Aequivalentgewicht P = 31 bestätigt fand.

Man sieht ein, dafs in diesen Resultaten eine Veranlassung liegt, die Metalle in eine Tabelle nach zwei Richtungen hin reihenartig zusammenzustellen, wodurch auch den verschiedenen Analogieen, die sich für sie zeigen, genügt wird. Jedes Metall steht dann zwischen vier andern, mit welchen es nähere oder entferntere Analogie hat.

Berechnung des specifischen Gewichts von starren und gasförmigen Substanzen für den flüssigen Zustand;

von Dr. *Hugo Schiff* in Bern.

II.

Es ist im Früheren (diese Annalen CVII, 293) besprochen worden, wie man in den Lösungen starrer oder gasförmiger

Körper die gelöste Substanz, als im flüssigen Zustand enthalten, zu betrachten habe, und die 100procentige Lösung dann nichts anderes sei, als die betreffende Substanz im flüssigen Zustande. — Es wurde gezeigt, wie man mittelst Formeln, geordnet nach den Potenzen des Procentgehalts an gelöster Substanz, das specifische Gewicht der flüssigen Substanz aus demjenigen ihrer Lösung berechnen könne, und endlich, dafs man vermittelst eines nach den Potenzen der Sättigungstemperatur geordneten Löslichkeits- (resp. Absorptions-) Coëfficienten, das specifische Gewicht der flüssigen Substanz auch als Function der Sättigungstemperatur auszudrücken im Stande sei. — Es wurde für einige geschmolzene Salze und verflüssigte Gase das specifische Gewicht nach den in der Literatur sich vorfindenden Angaben berechnet.

Die gegenwärtige Abhandlung enthält nun eine Anzahl Experimentaluntersuchungen über diesen Gegenstand, zunächst in Bezug auf mit Krystallwasser krystallisirende — ich bezeichne sie im Folgenden als „gewässerte" — Salze. Die Grundwerthe, welche ich als Ausgangspunkt meiner Berechnungen gebe, werden uns später zu einigen anderen Bemerkungen Gelegenheit geben. — Einen Gegenstand mufs ich indessen schon hier berühren, da hierdurch einige früher berechnete Werthe, als auch die Anwendbarkeit der Methode im Allgemeinen, eine Modification erleidet.

Es fiel mir nämlich bei meinen Untersuchungen auf, dafs die mit den gleichen Grundwerthen berechneten specifischen Gewichte für das gewässerte und das wasserfreie Salz relativ sehr verschieden ausfielen. Für das gewässerte Salz ergaben sich da, wo Controlen vorlagen, recht genügende und im andern Falle wenigstens sehr wahrscheinliche Werthe, während für die wasserfreien Salze, in Anbetracht, dafs dieselben beim Schmelzen sich nur sehr wenig ausdehnen, ungenügende und zum Theil offenbar unrichtige Werthe erhalten wurden. Es

spricht dieser Umstand sehr zu Gunsten einer Ansicht, welche aufzustellen man schon früher verschiedene Gründe hatte, nämlich dafs man in den Lösungen gewässerter Salze diese auch als mit dem Krystallwasser inniger verbunden in Lösung zu betrachten habe, dafs dem Krystallwasser in diesen Lösungen eine andere Condensation zukomme, als dem übrigen als Lösungsmittel dienenden Wasser. Es ergiebt sich hieraus, dafs wir die Berechnung des specifischen Gewichts eigentlich nur für diejenige Substanz vornehmen können, welche wirklich als in den Lösungen enthalten anzunehmen ist, bei gewässerten Salzen also nur für diese und nicht für ein Salz mit niedrigerem oder gar keinem Wassergehalt. Man kann z. B. aus den für das gewöhnliche Natriumphosphat $PNa_2HO_4 + 12 H_2O$ gefundenen Grundwerthen *nicht* auch das specifische Gewicht des Salzes $PNa_2HO_4 + 7 H_2O$ oder PNa_2HO_4 oder des Pyrophosphats $2 PNa_2O_{3^1/_2}$ berechnen. Es ergiebt sich diefs schon daraus, dafs Lösungen des Salzes $PNa_2HO_4 + 12 H_2O$ ein viel höheres specifisches Gewicht zeigen, als Lösungen des Pyrophosphats $P_2Na_4O_7 + 10 H_2O$ von *relativ* gleichem Procentgehalt. Aehnliche Verhältnisse werden sich nun auch bei anderen Salzen zeigen, so z. B. beim Natriumsulfat, welches als 10 fach gewässertes, als 7 fach gewässertes und als wasserfreies Salz in Lösung existirend angenommen werden kann. In manchen Fällen wird man indessen die specifischen Gewichte für Salze mit geringerem Wassergehalt annähernd berechnen können, wobei natürlich die Unsicherheit um so gröfser wird, je mehr man sich von dem normalen Wassergehalt entfernt. Man möge hiernach einige in der früheren Abhandlung berechnete Werthe beurtheilen.

Was nun die Untersuchungsmethode betrifft, deren ich mich bediente, so war ich vor Allem darauf bedacht, die Berechnung der Formeln durch Erzielung äquidifferenter Grundwerthe möglichst zu erleichtern. Um aber Lösungen

von äquidifferentem Procentgehalt zu bekommen, welche zugleich die Berechnung mehrerer Formeln gestatteten, wandte ich eine systematische Verdünnung der Anfangslösung an. Es wurde dieselbe mittelst einer in Zehntel CC. getheilten und controlirten Bürette ausgeführt. Da zu jeder Verdünnung 45 bis 60 CC. genommen wurden, so sieht man leicht ein, dafs der durch die Parallaxe bewirkte Ablesungsfehler, welcher höchstens $^1/_{25}$ CC. [ein Tropfen *)] betragen konnte, hier ganz unberücksichtigt bleiben kann; indessen habe ich mich auch durch das Experiment davon überzeugt, dafs ein Zusatz von $^1/_{10}$ CC. Wasser oder Salzlösung zu 50 CC. Flüssigkeit innerhalb unserer Grenzen keine Veränderung bewirkt.

Die systematische Verdünnung wurde folgendermafsen vorgenommen. Die Anfangslösung

1) wurde mit dem halben Gewicht Wasser verdünnt und so die Lösung

2) erhalten, welche wiederum mit dem halben Gewicht Wasser versetzt die Lösung

3) ergab. Durch Verdünnen mit $^1/_8$ Gewicht Wasser wurde hieraus die Lösung

4) dargestellt; durch Verdünnen derselben mit dem halben Gewicht Wasser die Lösung

5), aus welcher durch Verdünnen mit dem gleichen Gewicht Wasser die Lösung

6) erhalten wurde.

Bezeichnen wir den Concentrationsgrad der Anfangslösung mit 99, so erhalten wir durch die angegebene systematische Verdünnung Lösungen von den relativen Concentrationsgraden :

---

*) Im Mittel aus vier fast übereinstimmenden Zählungen erfüllten hundert Tropfen den Raum von 4,65 CC.

Nr. 1.	2.	3.	4.	5.	6.
99	66	44	33	22	11.

Bei Anführung der Grundwerthe beziehen sich die in der ersten Reihe angegebenen Versuchsnummern zugleich auf diese relativen Concentrationsgrade.

Ziehen wir nun die Lösung von dem Concentrationsgrad 0, also das reine Wasser, zu Hülfe, so haben wir die folgenden äquidifferenten Werthe :

0	11	22	33;	—	11	22	33	44
0	22	44	66;	—	0	33	66	99.

Wir sind also im Stande, aus unseren sechs Grundwerthen vier viergliedrige Formeln zu entwickeln und dieselben zu combiniren.

Zur Ermittelung des Procentgehalts diente die analytische Methode. Die zur Analyse genommene Menge wurde bei concentrirteren Lösungen unmittelbar abgewogen, bei verdünnteren Lösungen abgemessen. Bei den ersten Versuchsreihen hatte ich mich nicht mit der systematischen Verdünnung begnügt, sondern von jeder Lösung noch eine Analyse ausgeführt. Da ich indessen fand, dafs der aus der Analyse der ersten Lösung berechnete Gehalt der übrigen Lösungen sehr nahe mit dem gefundenen Werthe übereinstimmte, so verfuhr ich fernerhin derart, dafs ich nur die Anfangs- und Endlösung analysirte, aus beiden Werthen die übrigen berechnete, und aus beiden Berechnungen das Mittel nahm. Beim Natriumphosphat werde ich beispielsweise die sämmtlichen Analysen aufführen.

Ich führe im Folgenden an :

t. Die Versuchstemperatur.

A. Analyse der Anfangslösung und die daraus für die übrigen Lösungen berechneten Gehalte. In vielen Fällen diente die bei der Temperatur t^0 gesättigte Lösung als Anfang.

B. Analyse der Endlösung und daraus abgeleitete Werthe der übrigen Lösungen.

P. Den zur Berechnung angewandten Procentgehalt, das Mittel aus den Berechnungen A und B.

D. Das durch directe Bestimmung gefundene specifische Gewicht der Lösung.

D_n. Das nach der unter Nr. n aufgeführten Formel berechnete specifische Gewicht.

Diff. enthält die Differenz zwischen D und D_n.

1) *Natriumphosphat* $PNa_2HO_4 + 12\ H_2O$. $t = 19^0$.

	CC.	Grm.	Magnesiapyrophosphat	Natriumphosphat	pC.
A	—	3,562	0,117	0,3764	10,567
B	20	20,134	0,073	0,2350	1,167.

Nr.	A	B	P	D	D_1	Diff.
1	10,567	10,609	10,588	1,0442	1,0444	+ 0,0002
2	6,974	7,002	6,988	1,0292	1,0292	± 0,0000
3	5,283	5,304	5,294	1,0220	1,0221	+ 0,0001
4	4,650	4,668	4,659	1,0198	1,0195	— 0,0003
5	3,488	3,501	3,495	1,0160	1,0146	— 0,0014
6	2,325	2,334	2,330	1,0114	1,0097	— 0,0017
7	1,163	1,167	1,165	1,0067	1,0049	— 0,0018

1) $D = 1 + 0,00415\ p + 0,00000355\ p^2$.

Es wurden hier keine äquidifferenten Werthe erhalten, weil die Verdünnungen nicht dem Gewicht, sondern dem Volum nach vorgenommen wurden. Die Löslichkeit dieses Salzes ist viel geringer als die in den Lehrbüchern sich vorfindende Angabe von Pagenstecher; dieser viel zu hohen Angabe liegt wahrscheinlich der Umstand zu Grunde, dafs das Natriumphosphat übersättigte Lösungen von ganz besonderer Hartnäckigkeit zu bilden vermag.

Wie sich aus dem Folgenden ergiebt stimmen die oben für die Concentrationen 2 bis 6 berechneten Werthe sehr gut mit den gefundenen überein.

Nr.	CC.	Grm.	Magnesia-pyrophosphat	Natrium-phosphat	Procentgehalt
6	15	15,171	0,109	0,3503	2,309
5	10	10,161	0,111	0,3566	3,510
4	10	10,198	0,147	0,4740	4,648
3	10	10,220	0,168	0,5414	5,298
2	5	5,146	0,110	0,3557	6,912

Das specifische Gewicht der flüssigen Substanz berechnet sich nach Formel 1) zu 1,4505. — Für die starre Substanz fanden Kopp 1,586, Playfair und Joule 1,525 und ich 1,528. — Nach Kopp's Untersuchungen giebt 1 Volum starrer Substanz 1,056 Vol. geschmolzener Substanz, wonach das aus obigen Angaben für den flüssigen Zustand berechnete specifische Gewicht 1,502 - 1,444 - 1,442 beträgt. Meine Bestimmung des spec. Gewichts wurde mit einem viermal umkrystallisirten Salz vorgenommen.

2) *Chlorcalcium* $CaCl + 3\,H_2O$. $t = 18^0,3$.

	CC.	Grm.	CCa_2O_3	CaCl + 3 aq.	pC.
A	—	4,545	1,665	3,663	80,58
B	10	10,37	0,423	0,931	8,98.

Nr.	A	B	P	D	D_2	Diff.
1	80,58	80,82	80,70	1,3950	1,3880	— 0,0070
2	53,72	53,88	53,80	1,2455	1,2454	— 0,0001
3	35,84	35,92	35,88	1,1569	1,1570	+ 0,0001
4	26,86	26,94	26,90	1,1155	1,1150	— 0,0005
5	17,92	17,96	17,94	1,0738	1,0747	+ 0,0009
6	8,96	8,98	8,97	1,0368	1,0364	— 0,0004

2) $D = 1 + 0{,}003935\,p + 0{,}00001346\,p^2 - 0{,}0000000335\,p^3$.

Das hiernach für die flüssige Verbindung berechnete spec. Gewicht beträgt 1,495; meine frühere Berechnung nach annähernden Angaben von Richter betrug 1,486. — Eine zweite Versuchsreihe, bei welcher zur Controle dem Volume nach verdünnt wurde, ergab 1,489, während mit Zugrunde-

legung der Kopp'schen Bestimmung über die Volumveränderung beim Schmelzen ein spec. Gewicht von 1,442 (Kopp) und 1,462 (Filhol) gefunden wurde.

3) *Chlormagnesium* MgCl + 3 H_2O. t = 24°.

A ging verloren.

B 10 CC. = 10,268 Grm. = 0,453 $Mg_4P_2O_7$ = 0,825 MgCl + 3 aq. = 8,04 pC.

Nr.	P	D	D_3	Diff.
1	72,36	1,2784	1,2786	+ 0,0002
2	48,24	1,1756	1,1756	± 0,0000
3	32,16	1,1141	1,1138	— 0,0003
4	24,12	1,0843	1,0843	± 0,0000
5	16,08	1,0551	1,0554	+ 0,0003
6	8,04	1,0268	1,0275	+ 0,0007

3) $D = 1 + 0{,}003427\, p + 0{,}0000022\, p^2 + 0{,}000000054\, p^3$.

Berechnet : 1,419.

Gefunden : 1,558 Filhol.

Es bezieht sich hier und im Folgenden „Berechnet" auf die flüssige und „Gefunden" auf die starre Substanz.

4) *Chlorbaryum* BaCl + H_2O. t = 21°,5.

	CC.	Grm.	SBa_2O_4	BaCl + aq.	pC.
A	—	4,110	1,240	1,2930	31,46
B	10	10,261	0,344	0,3601	3,51.

Nr.	A	B	P	D	D_4	Diff.
1	31,46	31,59	31,53	1,2878	1,2903	+ 0,0025
2	20,97	21,06	21,02	1,1770	1,1781	+ 0,0011
3	13,98	14,04	14,01	1,1123	1,1121	— 0,0002
4	10,49	10,53	10,51	1,0816	1,0817	+ 0,0001
5	6,99	7,02	7,00	1,0531	1,0531	± 0,0000
6	3,49	3,51	3,50	1,0261	1,0225	— 0,0036

4) $D = 1 + 0{,}007243\, p + 0{,}0000453\, p^2 + 0{,}0000006567\, p^3$.

Berechnet : 2,834.

Gefunden : 3,075.

Es ist kaum wahrscheinlich, dafs das Chlorbaryum beim Schmelzen eine starke Ausdehnung erleiden sollte; bei der zweiten Versuchsreihe, bei welcher dem Volume nach verdünnt wurde, ist indessen ein sehr nahe kommender Werth erhalten worden.

5) *Magnesiumnitrat* $NMgO_3 + 3 H_2O$. $t = 21°$.

	CC.	Grm.	$P_2Mg_4O_7$	Nitrat	pC.
A	—	4,749	1,238	2,845	59,90
B	10	10,268	0,299	0,687	6,69.

Nr.	A	B	P	D	D_5	Diff.
1	59,90	60,21	60,05	1,2969	1,2990	+ 0,0021
2	39,94	40,14	40,04	1,1840	1,1840	± 0,0000
3	26,62	26,76	26,69	1,1162	1,1161	— 0,0001
4	19,96	20,07	20,02	1,0847	1,0847	± 0,0000
5	13,31	13,38	13,34	1,0549	1,0548	— 0,0001
6	6,65	6,69	6,67	1,0267	1,0266	— 0,0001

5) $D = 1 + 0{,}003881\,p + 0{,}00001708\,p^2 - 0{,}0000000229\,p^3$.

Berechnet : 1,536.

6) *Natriumcarbonat* $CNa_2O_3 + 10 H_2O$. $t = 23°$.

	CC.	Grm.	CCa_2O_3	Soda	pC.
A	—	5,222	0,890	2,545	48,75
B	10	10,219	0,194	0,555	5,43.

Nr.	A	B	P	D	D_6	Diff.
1	48,75	48,87	48,81	1,1995	1,1994	— 0,0001
2	32,50	32,58	32,54	1,1307	1,1306	— 0,0001
3	21,67	21,72	21,70	1,0859	1,0858	— 0,0001
4	16,25	16,29	16,27	1,0638	1,0629	— 0,0009
5	10,83	10,86	10,85	1,0430	1,0421	— 0,0009
6	5,42	5,43	5,425	1,0219	1,0209	— 0,0010

6) $D = 1 + 0{,}0038\,p + 0{,}00000811\,p^2 - 0{,}0000000464\,p^3$.

Berechnet : 1,415; früher 1,438.

Gefunden : 1,475 Schiff; 1,454 Playfair u. Joule.

7) *Natriumsulfat* $SNa_2O_4 + 10\,H_2O$. $t = 19^0$.

	CC.	Grm.	SBa_2O_4	SNa_2O_4 + aq.	pC.
A	10	11,222	2,437	3,3530	29,88
B	10	10,131	0,247	3,3394	3,35.

Nr.	A	B	P	D	D_7	Diff.
1	29,88	30,15	30,01	1,1222	1,1225	+ 0,0003
2	19,92	20,10	20,01	1,0806	1,0807	+ 0,0001
3	13,28	13,40	13,34	1,0533	1,0533	± 0,0000
4	9,96	10,05	10,00	1,0398	1,0398	± 0,0000
5	6,62	6,70	6,66	1,0263	1,0264	+ 0,0001
6	3,31	3,35	3,33	1,0131	1,0131	± 0,0000

7) $D = 1 + 0{,}00393\,p + 0{,}0000053\,p^2$.

Berechnet : 1,446; früher 1,466.

Gefunden : 1,465 Schiff; 1,469 Playfair u. Joule; 1,520 Filhol.

8) *Kupfervitriol* $SCu_2O_4 + 5\,H_2O$. $t = 18^0$.

	CC.	Grm.	SBa_2O_4	SCu_2O_4+ aq.	pC.
A	8	9,719	2,702	2,887	29,71
B	15	15,312	0,480	0,512	3,34.

Nr.	A	B	P	D	D_8	Diff.
1	29,71	30,06	29,89	1,2147	1,2147	± 0,0000
2	19,81	20,04	19,97	1,1355	1,1354	— 0,0001
3	13,20	13,36	13,28	—	—	—
4	9,90	10,02	9,96	1,0649	1,0648	— 0,0001
5	6,60	6,68	6,64	1,0423	1,0426	+ 0,0003
6	3,30	3,34	3,32	1,0210	1,0211	+ 0,0001

8) $D = 1 + 0{,}0063\,p + 0{,}000014\,p^2 + 0{,}000000483\,p^3$.

Berechnet : 2,253.

Gefunden : 2,260 Schiff; 2,274 Kopp.

9) *Eisenvitriol* $SFe_2O_4 + 7\,H_2O$. $t = 17^0{,}2$.

	CC.	Grm.	SBa_2O_4	Vitriol	pC.
A	6	7,399	2,315	2,760	37,30
B	10	10,220	0,341	0,428	4,19.

Nr.	A	B	P	D	D_9	Diff.
1	37,30	37,71	37,50	1,2332	1,2332	± 0,0000
2	24,87	25,14	25,00	1,1473	1,1473	± 0,0000
3	16,58	16,76	16,67	1,0943	1,0943	± 0,0000
4	12,43	12,57	12,50	1,0693	1,0693	± 0,0000
5	8,29	8,38	8,34	1,0450	1,0451	+ 0,0001
6	4,15	4,19	4,17	1,0220	1,0220	± 0,0000

9) $D = 1 + 0{,}005175\ p + 0{,}00003043\ p^2 - 0{,}0000000682\ p^3.$

Berechnet : 1,754.

Gefunden : 1,884.

10) *Zinkvitriol* $SZn_2O_4 + 7\ H_2O$. $t = 20^0{,}5$.

	CC.	Grm.	SBa_2O_4	Vitriol	pC.
A	—	6,461	3,285	4,015	62,14
B	10	10,397	0,587	0,717	6,90.

Nr.	A	B	P	D	D_{10}	Diff.
1	62,14	62,10	62,12	1,4650	1,4647	— 0,0003
2	41,43	41,40	41,41	1,2790	1,2787	— 0,0003
3	27,62	27,60	27,61	1,1740	1,1742	+ 0,0002
4	20,71	20,70	20,70	1,1271	1,1269	— 0,0002
5	13,81	13,80	13,80	1,0817	1,0822	+ 0,0005
6	6,91	6,90	6,90	1,0397	1,0401	+ 0,0004

10) $D = 1 + 0{,}005681\ p + 0{,}00001812\ p^2 + 0{,}0000001748\ p^3.$

Berechnet : 1,924.

Gefunden : 1,953.

11) *Magnesiumsulfat* $SMg_2O_4 + 7\ H_2O$. $t = 23^0$.

	CC.	Grm.	SBa_2O_4	Bittersalz	pC.
A	—	6,910	3,405	3,592	52,00
B	10	10,273	0,568	0,599	5,83.

Nr.	A	B	P	D	D_{11}	Diff.
1	52,00	52,47	52,23	1,2863	1,2867	+ 0,0004
2	34,66	34,98	34,82	1,1806	1,1806	± 0,0000
3	23,10	23,32	23,21	1,1162	1,1167	+ 0,0005
4	17,33	17,49	17,36	1,0862	1,0866	+ 0,0004
5	11,55	11,66	11,60	1,0569	1,0570	+ 0,0001
6	5,78	5,83	5,80	1,0273	1,0270	— 0,0003

11) $D = 1 + 0{,}004776\ p + 0{,}00000846\ p^2 + 0{,}000000098\ p^3$.

Berechnet : 1,660; früher 1,672.

Gefunden : 1,685.

12) *Ammoniumeisensulfat* $SAmFeO_4 + 3\,H_2O$. $t = 16^0{,}5$.

	CC.	Grm.	SBa_2O_4	Salz	pC.
A	6	7,000	2,183	1,835	26,21
B	10	10,354	0,731	0,612	5,91.

Nr.	A	B	P	D	D_{12}	Diff.
1	26,21	26,59	26,40	1,1666	1,1666	± 0,0000
2	17,47	17,73	17,60	1,1083	1,1083	± 0,0000
3	11,65	11,82	11,74	1,0708	1,0711	+ 0,0003
4	8,74	8,86	8,80	1,0530	1,0529	— 0,0001
5	5,84	5,91	5,87	1,0354	1,0351	— 0,0003

12) $D = 1 + 0{,}005918\ p + 0{,}00001083\ p^2 + 0{,}0000001715\ p^3$.

Berechnet : 1,867.

Gefunden : 1,813.

Es ist mir vorerst nicht möglich gewesen, noch weitere Salze aus der Doppelsulfatreihe der Magnesiumgruppe zu untersuchen. Der vorstehend für das Ammoniumeisensulfat gefundene Werth ist unwahrscheinlich, da er eine Contraction beim Schmelzen des Salzes bedingen würde.

Ich führe im Folgenden noch eine kleine Anzahl wasserfrei krystallisirender Salze auf; obwohl dieselben zum Theil offenbar unrichtige Werthe für das spec. Gewicht der flüssigen Substanz geben, so glaube ich die Formeln dennoch geben zu müssen, weil sie wenigstens dazu dienen können, Tabellen über das spec. Gewicht von Lösungen verschiedenen Gehalts zu berechnen.

13) *Ammoniumsulfat* SAm_2O_4. $t = 19^0$.

	CC.	Grm.	SBa_2O_4	SAm_2O_4	pC.
A	5	6,245	4,757	2,696	43,17
B	10	10,275	0,873	0,494	4,80.

Nr.	A	B	P	D	D_{13}	Diff.
1	43,17	43,20	43,19	1,2491	1,2491	± 0,0000
2	28,82	28,80	28,81	1,1655	1,1656	+ 0,0001
3	19,21	19,20	19,20	1,1100	1,1102	+ 0,0002
4	14,39	14,40	14,40	1,0829	1,0827	— 0,0002
5	9,60	9,60	9,60	1,0556	1,0554	— 0,0002
6	4,80	4,80	4,80	1,0275	1,0276	+ 0,0001

13) $D = 1 + 0{,}005757\ p - 0{,}00000148\ p^2 + 0{,}0000000391\ p^3$.

Berechnet : 1,600.

Gefunden : 1,628.

14) *Kaliumchromat* $\text{ЄrKa}_2\text{O}_4$. t = 19°,5.

	CC.	Grm.		$\text{ЄrKa}_2\text{O}_4$	pC.
A	5	6,894	3,455 $\text{ЄrBa}_2\text{O}_4$	2,657	38,55
B	20	20,698	1,464 $\text{ЄrPb}_2\text{O}_4$	0,881	4,26.

Nr.	A	B	P	D	D_{14}	Diff.
1	38,55	38,34	38,44	1,3787	1,3780	— 0,0007
2	25,70	25,56	25,63	1,2333	1,2336	+ 0,0003
3	17,13	17,04	17,09	1,1476	1,1482	+ 0,0006
4	12,85	12,78	12,81	1,1087	1,1086	— 0,0001
5	8,56	8,52	8,54	1,0703	1,0710	+ 0,0007
6	4,28	4,26	4,27	1,0349	1,0348	— 0,0001

14) $D = 1 + 0{,}008\ p + 0{,}00003324\ p^2 + 0{,}0000004048\ p^3$.

Berechnet : 2,538.

Gefunden : 2,662.

15) *Natriumnitrat* NNaO_3. t = 20°,2.

	CC.	Grm.	Nitrat	pC.
A	6	8,284	3,846	46,43
B	10	10,342	0,535	5,17.

Nr.	A	B	P	D	D_{15}	Diff.
1	46,43	46,53	46,48	1,3806	1,3808	+ 0,0002
2	30,95	31,02	30,99	1,2326	1,2327	+ 0,0001
3	20,64	20,68	20,66	1,1478	1,1470	— 0,0008
4	15,48	15,51	15,50	1,1075	1,1075	± 0,0000
5	10,32	10,34	10,33	1,0698	1,0700	+ 0,0002
6	5,16	5,17	5,165	1,0342	1,0342	± 0,0000

15) $D = 1 + 0{,}006484\,p + 0{,}00002544\,p^2 + 0{,}0000002416\,p^3$.

Berechnet : 2,145; früher 2,04.

Gefunden : 2,200 Kopp, Schiff; 2,225 Karsten; 2,188 Marx.

16) *Kaliumnitrat* $NKaO_3$. t = 21°.

	CC.	Grm.	$NKaO_3$	pC.
A	6	7,010	1,765	25,20
B	20	20,340	0,557	2,74.

Nr.	A	B	P	D	D_{16}	Diff.
1	25,20	24,66	24,93	1,1683	1,1685	+ 0,0002
2	16,80	16,44	16,62	1,1073	1,1074	+ 0,0001
3	11,20	10,96	11,08	1,0695	1,0692	— 0,0003
4	8,40	8,22	8,31	1,0510	1,0510	± 0,0000
5	5,60	5,48	5,54	1,0337	1,0334	— 0,0003
6	2,80	2,74	2,77	1,0170	1,0163	— 0,0007

16) $D = 1 + 0{,}005794\,p + 0{,}00004275\,p^2 - 0{,}0000001742\,p^3$.

Berechnet: 1,833 (?); früher 2,028.

Gefunden : 2,104 Schiff; 2,101 Karsten; 2,058 Kopp; 1,933 Wattson.

Der Procentgehalt an gelöster Substanz wurde bei Nr. 15 und 16 durch Abdampfen bestimmt.

17) *Bleinitrat* $NPbO_3$. t = 17°,5.

	CC.	Grm.	Bleioxyd	Nitrat	pC.
A	—	4,109	0,965	1,430	34,80
B	13	13,859	0,723	1,071	7,73.

Nr.	A	B	P	D	D_{17}	Diff.
1	34,80	34,78	34,79	1,3816	1,3816	± 0,0000
2	23,20	23,19	23,20	1,2274	1,2274	± 0,0000
3	15,47	15,46	15,46	1,1415	1,1412	— 0,0003
4	11,60	11,59	11,60	1,1022	1,1022	± 0,0000
5	7,73	7,73	7,73	1,0661	1,0659	— 0,0002

17) $D = 1 + 0{,}007989\,p + 0{,}00006336\,p^2 + 0{,}0000006406\,p^3$.

Berechnet : 3,073?

Gefunden : 4,400 Karsten; 4,405 Schiff.

18) *Jodkalium* KaJ. t = 21°.

	CC.	Grm.	AgJ	KaJ	pC.
A	—	3,211	2,041	1,442	44,90
B	10	10,380	0,738	0,521	5,02.

Nr.	A	B	P	D	D_{18}	Diff.
1	44,90	45,18	45,04	1,4829	1,4833	+ 0,0004
2	29,93	30,10	30,02	1,2786	1,2786	± 0,0000
3	19,96	20,08	20,02	1,1713	1,1720	+ 0,0007
4	14,97	15,06	15,01	1,1232	1,1233	+ 0,0001
5	9,98	10,04	10,01	1,0789	1,0794	+ 0,0005
6	4,99	5,02	5,005	1,0380	1,0384	+ 0,0004

18) $D = 1 + 0{,}007513\,p + 0{,}0000342\,p^2 + 0{,}0000008231\,p^3.$

Berechnet : 2,916; früher 2,735.

Gefunden : 2,85 Schiff; 2,908 Karsten; 3,091 Boullay.

19) *Chlorkalium* KaCl. t = 17°,5.

	CC.	Grm.	AgCl	KaCl	pC.
A	—	4,082	1,946	1,013	24,81
B	10	10,172	0,536	0,279	2,74.

Nr.	A	B	P	D	D_{19}	Diff.
1	24,81	24,66	24,75	1,1729	1,1730	+ 0,0001
2	16,54	16,44	16,50	1,1115	1,1114	— 0,0001
3	11,04	10,96	11,00	1,0730	1,0725	— 0,0005
4	8,27	8,22	8,25	1,0529	1,0535	+ 0,0006
5	5,52	5,48	5,50	1,0360	1,0353	— 0,0007
6	2,76	2,74	2,75	1,0170	1,0173	+ 0,0003

19) $D = 1 + 0{,}006217\,p + 0{,}00003574\,p^2 - 0{,}00000018\,p^3.$

Berechnet : 1,800; früher 1,885.

Gefunden : 1,995.

20) *Chlornatrium* NaCl. t = 20°.

	CC.	Grm.	AgCl	NaCl	pC.
A	—	4,291	2,776	1,131	26,37
B	10	10,201	0,739	0,301	2,95.

Nr.	A	B	P	D	D_{20}	Diff.
1	26,37	26,55	26,46	1,2021	1,2021	± 0,0000
2	17,58	17,70	17,64	1,1299	1,1299	± 0,0000
3	11,72	11,80	11,76	1,0847	1,0840	— 0,0007
4	8,79	8,85	8,82	1,0617	1,0617	± 0,0000
5	5,86	5,90	5,88	1,0402	1,0403	+ 0,0001
6	2,93	2,95	2,94	1,0201	1,0198	— 0,0003

20) $D = 1 + 0{,}006533\, p + 0{,}00005785\, p^2 - 0{,}0000006073\, p^3$.

Berechnet : 1,625 ? ; früher 2,114.

Gefunden : 2,148.

21) *Salmiak* NH_4Cl. t = 19°.

P 7 CC. = 7,365 Grm. Nr. 2 = 3,545 AgCl = 1,322 AmCl = 17,95 pC.

Nr.	P	D	D_{21}	Diff.
1	26,93	1,0767	1,0767	± 0,0000
2	17,95	1,0522	1,0522	
3	8,98	1,0264	1,0264	

21) $D = 1 + 0{,}00294\, p + 0{,}0000008\, p^2 - 0{,}00000016\, p^3$.

Berechnet : 1,142 ?

Gefunden : 1,522.

Die für einige der zuletzt angeführten Salze für den flüssigen Zustand berechneten specifischen Gewichte sind offenbar viel zu niedrig. Ich kann mir vorerst keine Rechenschaft hierüber geben. Ich dachte zuerst an die Annahme einiger Chemiker, dafs man in den Lösungen der Haloïdsalze dieselben mit Wasser nach festem Verhältnifs verbunden, als wasserstoffsaure Oxyde anzunehmen habe. Der Umstand jedoch, dafs die Berechnungen zu niedrig ausfallen, spricht aber gerade gegen eine solche Annahme. Wäre das Salz mit einem Theil des Lösungsmittels fester verbunden, käme einem Theil desselben eine gröfsere Contraction zu, als dem übrigen Wasser, so würden die spec. Gewichte höher ausfallen müssen, indem bei diesem Contractionsverhältnifs ein Pyknometer

z. B. ein gröfseres Gewicht an Substanz fassen würde. In diesem Falle wäre also eher ein höherer Werth für das berechnete spec. Gewicht zu erwarten. Der Umstand, dafs die Berechnung zu niedrig ausfällt, spricht gegen die Annahme, dafs die Lösungen der Haloïdsalze eine Verbindung des Salzes mit Wasser nach festem Verhältnifs enthalten.

Das practische Interesse, welches sich an die vorstehenden Untersuchungen knüpft, ist die Verwerthung der berechneten Formeln, zur Aufstellung von Tabellen über das spec. Gewicht von Lösungen verschiedenen Gehalts; ich denke diese Tabellen später nachzuliefern. Eine spätere Abhandlung wird uns Gelegenheit zur Besprechung einiger theoretischer Punkte, welche mit vorstehenden Untersuchungen in Verbindung stehen, geben.

Schliefslich noch einige Worte über die Bestimmung der spec. Gewichte vorstehend aufgeführter Lösungen. Es wurden dieselben meistens mittelst des Pyknometers bestimmt und die Angaben öfters durch die früher beschriebene Vorrichtung (diese Annalen CVII, 59) controlirt. Der Apparat war hierzu unten in eine Kugel ausgeblasen und fafste etwa 20 CC. Flüssigkeit. Die einzelnen Bestimmungen stimmten ohne Ausnahme in der dritten Decimale völlig, in der vierten nahe überein, und ich hielt mich daher für berechtigt, das Mittel der einzelnen Bestimmungen — es wurden deren mindestens drei gemacht — bis auf vier Decimalen auszurechnen. Aufserdem ist jede Versuchsreihe wiederholt ausgeführt worden, so dafs vorliegende Arbeit das Resultat von etwa 800 Wägungen ist.

Bern, Anfangs September 1858.

Ueber die Sulfobenzaminsäure;

nach *A. Engelhardt* *).

Buckton und Hofmann **) hatten gefunden, dafs bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Nitrile diese zu Ammoniak und der dem angewendeten Nitril entsprechenden Säure zerfallen, die entweder sich geradezu mit der Schwefelsäure paart oder sich zu Kohlensäure und einer Atomgruppe spaltet, welche letztere mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure bildet. So zeigt das Benzonitril mit rauchender Schwefelsäure die Zersetzungen:

$$C_{14}H_5N + 2\,HO + 2\,H_2S_2O_8 = \underset{\text{Sulfobenzoësäure.}}{C_{14}H_6S_2O_{10}} + \left.\begin{matrix}H\\NH_4\end{matrix}\right\} S_2O_8;$$

$$C_{14}H_5N + 3\,H_2S_2O_8 = \underset{\text{Disulfobenzolsäure.}}{C_{12}H_6S_4O_{12}} + \left.\begin{matrix}H\\NH_4\end{matrix}\right\} S_2O_8 + C_2O_4.$$

Bei diesen Zersetzungen wirken die Elemente des vorhandenen Wassers mit. — Bei der Untersuchung, wie wasserfreie Schwefelsäure auf Benzonitril einwirkt, fand jetzt Engelhardt, dafs hierbei, neben anderen Zersetzungsproducten, eine Säure von der Zusammensetzung $C_{14}H_7NS_2O_8$ entsteht, welche er als *Sulfobenzaminsäure* bezeichnete, da sie die Zusammensetzung hat, welche der Aminsäure der zweibasischen Sulfobenzoësäure zukommt ***).

Werden die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure zu Benzonitril geleitet, so bildet sich, wenn die Einwirkung

*) Petersb. Acad. Bull. XVI, 378.

**) Diese Annalen C, 129.

***) Vgl. Limpricht's und Uslar's Untersuchung der, in anderer Weise von ihnen erhaltenen, Sulfobenzaminsäure in diesen Annalen CVI, 36. D. R.

durch starkes Abkühlen und möglichst langsames Zuleiten der Schwefelsäure gemäfsigt wird, eine krystallinische Masse; geht die Einwirkung hingegen rascher vor sich, so entsteht eine amorphe glasige Masse, die bei weiterer Bearbeitung ganz andere Producte giebt. — Die krystallinische Masse wurde einige Zeit an der Luft liegen gelassen und dann zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure mit kaltem Wasser behandelt. Die Lösung der rückständigen krystallinischen Substanz in kochendem Weingeist gab bei dem Erkalten bisweilen zuerst nadelförmige Krystalle (die sich auch aus der bei Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure erhaltenen wässerigen Lösung abschieden), dann nach Beseitigung dieser Krystalle und Verdünnung der Flüssigkeit mit etwas Aether rhomboëdrische Krystalle der Sulfobenzaminsäure; die hiervon getrennte Mutterlauge schied bei Zusatz von Wasser ölige Tropfen ab, die den Geruch des benzoësauren Aethyls zeigten, und in Lösung blieb noch ein krystallinisches Product. — Bei einer anderen Operation wurde das bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzonitril erhaltene Product zuerst zur Entfernung etwa unzersetzt gebliebenen Benzonitrils mit kaltem Aether behandelt, dann die rückständige krystallinische Masse in siedendem 70 procentigem Weingeist gelöst. Bei Zusatz von etwas Wasser zu der noch warmen weingeistigen Lösung wurden wiederum nadelförmige Krystalle abgeschieden, aus der davon getrennten Flüssigkeit nach Zusatz von mehr Wasser Tropfen von benzoësaurem Aethyl, und die auch hiervon getrennte Flüssigkeit gab bei freiwilligem Verdampfen an der Luft einen krystallinischen, mit einer syrupdicken Lösung getränkten Rückstand. Letzterer wurde, nach Entfernung der Mutterlauge durch Waschen mit Wasser, in Weingeist gelöst und die Lösung mit Aether gemischt, aus welcher sich nach einiger Zeit rhomboëdrische Krystalle von Sulfobenzaminsäure abschieden; die Mutterlauge

sowohl als auch das Wasser, mit welchem die krystallinische Masse gewaschen worden war, gab bei freiwilligem Verdampfen Krystalle von schwefelsaurem Ammoniak, und die syrupartige Flüssigkeit, aus welcher bei dem Kochen mit kohlensaurem Baryt Ammoniak entwich, gab hierbei schwefelsauren Baryt und eine geringe Menge eines in Wasser leicht löslichen Barytsalzes.

Die aus dem Product der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzonitril dargestellte Sulfobenzaminsäure löst sich wenig in kaltem, ziemlich leicht in heifsem Wasser; bei dem Erkalten der wässerigen Lösung scheidet sie sich in durchsichtigen rhomboëdrischen Krystallen oder in Nadeln aus, die aus einem Aggregat kleiner Rhomboëder bestehen. Sie löst sich leicht in siedendem, schwieriger in kaltem Weingeist; auf Zusatz von Aether zu der warmen weingeistigen Lösung scheidet sie sich sofort in Nadeln, die sich nach Schütteln der Flüssigkeit später zu Rhomboëdern umwandeln, oder nach einiger Zeit in Rhomboëdern ab. Die Sulfobenzaminsäure röthet Lackmus, zersetzt kohlensaure Salze, löst jedoch das Zink nicht. Die krystallisirte Säure verliert bei 120° Nichts an Gewicht; bei dem Glühen wird sie unter Verflüchtigung von Benzonitril und Zurückbleiben einer kohligen Masse zersetzt.

Das Barytsalz wurde dargestellt durch Sättigung der heifsen wässerigen Säure mit kohlensaurem Baryt, Eindampfen des Filtrats zur Trockne, Behandeln des Rückstands mit siedendem Weingeist, Umkrystallisiren des hierbei ungelöst bleibenden Barytsalzes aus Wasser. Die Krystalle enthalten Wasser, das leicht bei 80° C. entweicht. Das getrocknete Salz ist $C_{14}H_6BaNS_2O_8$:

		gefunden		berechnet
Kohlenstoff		31,31		31,29
Wasserstoff		2,76		2,23
Baryum	25,33	25,43	25,39	25,51
Stickstoff		—		5,21
Schwefel	12,55		12,13	11,92
Sauerstoff		—		23,84
				100,00.

Die Krystalle enthalten noch 4 Aeq. Krystallwasser (gefunden 11,60 bis 11,93, berechnet 11,82 pC.).

Das Kalksalz, in ähnlicher Weise dargestellt, wurde bei dem Verdampfen der wässerigen Lösung in krystallinischen Krusten erhalten; bei 123° C. getrocknet ergab es 9,02 pC. Calcium, während sich nach $C_{14}H_6CaNS_2O_8$ 9,09 pC. berechnen.

Vollständigeres über die bei Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzonitril vor sich gehende Reaction und die verschiedenen dabei sich bildenden Producte wird Engelhardt später mittheilen.

Untersuchungen über Pflanzenbasen; nach *P. Schützenberger.*

Schützenberger hat als Resultate von Versuchen, die er mit verschiedenen Pflanzenbasen anstellte, Folgendes angegeben.

Bei der *Einwirkung von salpetriger Säure auf Morphin* *) $C_{34}H_{19}NO_6$ bilden sich, je nach der Dauer der Einwirkung, drei basische Producte :

*) Compt. rend. XLVI, 598, 895.

$C_{34}H_{21}NO_8 + 2\,HO$, $C_{34}H_{19}NO_8$ und $C_{34}H_{21}NO_{10}$.

Auch das *Cinchonin* *) kann bei Einwirkung salpetriger Säure 2 Aeq. Sauerstoff fixiren, und es wird dabei zu einer mit dem Chinin isomeren Substanz umgewandelt, welche indessen in ihren Eigenschaften dem Cinchonin viel näher steht. Eine als Cinchonin im Handel vorgekommene Base ergab die Zusammensetzung $C_{36}H_{22}N_2O_4$ anstatt $C_{40}H_{24}N_2O_2$; Schützenberger ist der Ansicht, dafs, was als Cinchonin benannt wird, wechselnde Zusammensetzung hat.

Bei der *Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf Chinin* **), durch Auflösen von Zink in einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von schwefelsaurem Chinin, bildet sich ein zäher klebriger Körper, welcher nach Zusatz von Ammoniak bis zur Wiederauflösung des Zinkoxyds ungelöst bleibt. Bei dem Verdunsten der Lösung dieses Körpers in Alkohol bleibt derselbe als ein durchsichtiger, etwas grünlicher harzartiger Rückstand zurück, welcher bei 35° erweicht, bei 100° vollständig geschmolzen ist, fast eben so bitter schmeckt wie Chinin und wie dieses mit Chlor und Ammoniak grüne Färbung giebt, in Aether und in Alkohol löslich ist, und basische Eigenschaften hat (seine Salze sind löslicher als die Chininsalze; das schwefelsaure Salz krystallisirt nur schwierig). Diesen Körper betrachtet Schützenberger nach dem Trocknen bei 120° als $C_{40}H_{24}N_2O_4$, 4 HO (gefunden 66,2 pC. C und 7,9 H; berechnet 66,66 pC. C und 7,77 H), nach dem Trocknen bei 140° als $C_{40}H_{24}N_2O_4$, 3 HO (gefunden 68,40 pC. C und 7,53 H; berechnet 68,37 pC. C und 7,06 H), nach dem Trocknen bei 150° als $C_{40}H_{24}N_2O_4$, 2 HO, und letzteres Hydrat gehe als Ganzes Verbindungen mit Säuren ein

*) Compt. rend. XLVI, 894.

**) Compt. rend. XLVI, 1065.

(ein bei 100° getrocknetes, auch bei höherer Temperatur kein Wasser verlierendes Platindoppelsalz ergab 26,2 pC. Platin; nach der Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4$, 2 HO, 2 (ClH, $PtCl_2$) berechnen sich 26,2 pC.).

In gleicher Weise entsteht aus *Cinchonin* eine nicht krystallisirbare, nicht bitter schmeckende, in Alkohol und in Aether in der Kälte leichtlösliche Substanz, welche leichtlösliche Salze bildet. Schützenberger betrachtet diese Substanz nach dem Trocknen bei 120° als $C_{40}H_{24}N_2O_2$, 4 HO (gefunden 69,46 pC. C und 8,02 H; berechnet 69,76 pC. C und 8,10 H), nach dem Trocknen bei 140° als $C_{40}H_{24}N_2O_2$, 3 HO (gefunden 71,56 pC. C und 8,04 H; berechnet 71,60 pC. C und 8,06 H) und bei 150° als $C_{40}H_{24}N_2O_2$, 2 HO, mit welcher letzteren Zusammensetzung diese Substanz auch in die Verbindungen mit Säuren eingehe (das bei 100° getrocknete Platindoppelsalz, welches auch bei höherer Temperatur kein Wasser ausgiebt, ergab 27,1 pC. Platin; der Formel $C_{40}H_{24}N_2O_2$, 2 HO, 2 (ClH, $PtCl_2$) entsprechen 27,06).

Basen in den Krähenaugen *). — Desnoix hatte angegeben, in den Krähenaugen sei noch eine neue, von dem Brucin durch gröfsere Löslichkeit in Wasser verschiedene Base enthalten, welche er als *Igasurin* bezeichnete. Schützenberger erkannte eine Substanz, welche im Handel als Brucin vorkam, als identisch mit Desnoix' Igasurin, zugleich aber als ein Gemenge verschiedener Basen, deren Trennung er auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in heifsem Wasser und mittelst fractionirter Krystallisation versuchte. Er giebt an, neun verschiedene Basen dargestellt zu haben, welche er als Igasurin *a*, *b* u. s. w. bezeichnet. Die in den Krähenaugen enthaltenen Basen wären hiernach :

*) Compt. rend. XLVI, 1234; ausführlicher Ann. ch. phys. [3] LIV, 52.

Strychnin $C_{42}H_{22}N_2O_4$
Brucin $C_{46}H_{26}N_2O_8 + 8\ HO$
Igasurin *a* $C_{44}H_{26}N_2O_8 + 6\ HO$ sehr wenig löslich
" " *b* $C_{36}H_{24}N_2O_{14} + 6\ HO$ wenig löslich
" " *c* $C_{36}H_{24}N_2O_8 + 6\ HO$ ziemlich löslich
" " *d* $C_{34}H_{32}N_2O_{16} + 6\ HO$ ziemlich löslich
" " *e* $C_{36}H_{26}N_2O_8 + 6\ HO$
" " *f* $C_{42}H_{30}N_2O_8 + 6$ o. $8\ HO$ ziemlich löslich
" " *g* $C_{42}H_{28}N_2O_{12} + 6\ HO$ sehr wenig löslich
" " *h* $C_{42}H_{26}N_2O_{12} + 6\ HO$ ziemlich löslich
" " *i* $C_{40}H_{26}N_2O_{14} + 6\ HO$ ziemlich löslich.

Alle diese als Igasurin bezeichneten Basen sind nach Schützenberger farblos, schmecken anhaltend bitter, wirken auf den Organismus fast eben so heftig wie Strychnin, krystallisiren in durchsichtigen Nadeln oder perlmutterglänzenden Büscheln, geben mit Salpetersäure rothe Färbung wie Brucin. Sie verlieren die in den Krystallen enthaltenen 6 oder 8 Aeq. Krystallwasser bei 100°. Keine dieser Basen schmilzt in ihrem Krystallwasser; einige erweichen, zwei nehmen vorübergehend harzartigen Zustand an.

Bei der *Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf schwefelsaures Strychnin* *), eingeleitet durch Kochen einer wässerigen Lösung beider Salze, findet eine lebhafte Entwicklung von Stickgas statt. Nach vollendeter Einwirkung giebt die gelbliche Flüssigkeit auf Zusatz von Ammoniak einen hellgelben flockigen Niederschlag. Die Lösung dieses Niederschlags in siedendem Alkohol giebt zuerst durchsichtige, deutliche, ziemlich grofse orangegelbe Krystalle, anscheinend rectanguläre Prismen mit abgestumpften Kanten, und die von diesen Krystallen getrennte Flüssigkeit giebt bei weiterer Concentration dunklere orangerothe Prismen. Diese Krystalle sind neue Basen, nach Schützenberger durch Oxydation

---

*) Compt. rend. XLVII, 79.

des Strychnins $C_{42}H_{22}N_2O_4$ entstanden. Beide Basen sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether; sie enthalten kein Krystallwasser, zersetzen sich gegen 300°, schmelzen bei dem Erhitzen auf Platinblech und brennen mit glänzender Flamme; sie schmecken bitter, doch weniger als Strychnin. Der orangegelben (in Alkohol weniger leicht löslichen) Base giebt Schützenberger die Formel $C_{42}H_{28}N_2O_{12} = C_{42}H_{22}N_2O_4 + 6\ HO + 2\ O$, und benennt sie als *Oxystrychnin*; gefunden wurden in der bei 250° getrockneten Base 62,5 pC. C, 7,06 H, 7,05 N, es berechnen sich 62,37 pC. C, 6,93 H, 6,93 N; das Platindoppelsalz ergab 16,1 pC. Platin, während sich nach der Formel $C_{42}H_{28}N_2O_{12}$, ClH, $PtCl_2$ 16,2 berechnen. Die orangerothe (in Alkohol löslichere) Base betrachtet Schützenberger als $C_{42}H_{28}N_2O_{14} = C_{42}H_{22}N_2O_4 + 6\ HO + 4\ O$, und bezeichnet sie als *Bioxystrychnin*; gefunden wurden darin 59,76 pC. C, 6,85 H, 6,52 N, es berechnen sich 60,0 pC. C, 6,6 H, 6,6 N; das Platindoppelsalz ergab 15,65 pC. Platin und es berechnen sich 15,8. — Schützenberger glaubt übrigens, dafs das Strychnin nicht stets dieselbe Zusammensetzung habe, sondern unter dieser Benennung Basen von den Formeln $C_{40}H_{22}N_2O_4$, $C_{42}H_{22}N_2O_4$ und $C_{44}H_{22}N_2O_4$ zusammengefafst worden seien *).

Auch bei dem Kochen einer Lösung von salpetrigsaurem

*) Später (Compt. rend. XLVII, 235) gab Schützenberger an, dafs bei Zusatz von Ammoniak zu einer verdünnten Lösung von salzsaurem Strychnin sich alsbald lange feine Nadeln ausscheiden, während die davon getrennte Flüssigkeit nach einer Viertelstunde kleine Octaëder absetze. Die Nadeln seien Strychnin mit C_{42}, die Octaëder Strychnin mit C_{40}. Auch für das Chinin glaubt Schützenberger mehrere Varietäten mit verschiedener Zusammensetzung annehmen zu müssen, namentlich aufser dem gewöhnlichen Chinin $C_{40}H_{24}N_2O_4$ noch eins mit der Zusammensetzung $C_{42}H_{28}N_2O_4$.

Kali mit schwefelsaurem *Chinin* *) entwickelt sich Stickgas; nach beendeter Reaction fällt Ammoniak aus der erkalteten Flüssigkeit einen weifsen körnig-krystallinischen Niederschlag, dessen Lösung in Alkohol bei dem Verdunsten im Wasserbad einen durchsichtigen amorphen Rückstand läfst, welcher bei Einwirkung von Wasser ziemlich rasch zu kleinen Krystallkörnern wird. Diese schmelzen bei 100° in ihrem Krystallwasser, verlieren dasselbe bei 130° und werden zu einer farblosen amorphen Masse, die noch bei 140° fest ist. Schützenberger bezeichnet diese Substanz als *Oxychinin* und betrachtet sie als $C_{40}H_{24}N_2O_6 = C_{40}H_{24}N_2O_4 + 2\,O$ (gefunden wurden in der bei 150° getrockneten Base 70,32 pC. C, 7,4 H, 6,36 N; in dem Platindoppelsalz wurden 25,90 pC. Platin gefunden, während die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_6$, 2 (HCl, $PtCl_2$) 25,95 verlangt); sie ist wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether, viel weniger bitter schmeckend als Chinin.

Das *Igasurin* $C_{42}H_{30}N_2O_8 + 6\,HO$ gebe bei Einwirkung salpetriger Säure ein Oxydationsproduct $C_{42}H_{30}N_2O_{18}$, welches farblose Nadeln mit 8 Aeq. Krystallwasser bilde, die bei 100° in diesem schmelzen, und mit Salpetersäure rothe Färbung gebe.

Bei der *Einwirkung von Chlorbenzoyl auf trockenes Cinchonin* **) löst sich letzteres unter Temperaturerhöhung. Erhitzt man das Gemenge während einiger Augenblicke, so gesteht es rasch zu einer krystallinischen Masse von einfach-salzsaurem *Benzoylcinchonin*, dessen Bildung entsprechend der Gleichung

$$C_{40}H_{24}N_2O_2 + C_{14}H_5O_2Cl = C_{40}H_{23}(C_{14}H_5O_2)N_2O_2,\ ClH$$

erfolgt. Das Product löst sich leicht in Wasser; giefst man

*) Compt. rend. XLVII, 81.

**) Compt. rend. XLVII, 233.

die Lösung von dem sich unten ausscheidenden überschüssigen Chlorbenzoyl ab, bevor sich letzteres zersetzte, und versetzt sie mit Ammoniak, so bildet sich ein weifser amorpher Niederschlag, der sich zu einer weichen klebrigen, nach vollständigem Erkalten erhärtenden Masse vereinigt. Das so dargestellte Benzoylcinchonin $C_{54}H_{28}N_2O_4 = C_{40}H_{23}(C_{14}H_5O_2)N_2O_2$ (gefunden wurden in der bei 150° getrockneten Base 78,47 pC. C und 6,98 pC. H; es berechnen sich 78,64 pC. C und 6,79 H) löst sich nach allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether, ist unlöslich in Wasser, geschmacklos, nicht krystallisirbar; auf Platinblech erhitzt schmilzt es und verbrennt es unter theilweiser Verflüchtigung; mit Natronkalk erhitzt giebt es Benzol. Es bildet Salze, die in Wasser leichtlöslich sind. In dem bei 140° getrockneten Platindoppelsalz wurden 38,97 pC. C, 3,84 H, 23,94 Pt gefunden; nach der Formel $C_{54}H_{28}N_2O_4$, 2 (HCl, $PtCl_2$) berechnen sich 39,27 pC. C, 3,63 H, 24,00 Pt.

Bei 130° getrocknetes *Chinin* löst sich gleichfalls unter Wärmeentwicklung in Chlorbenzoyl; es bildet sich eine nach dem Erkalten syrupdicke Masse, die ein Gemenge von einfach-salzsaurem *Benzoylchinin* und Chlorbenzoyl ist. Ersteres wird durch Wasser leicht gelöst; Ammoniak fällt aus der Lösung das Benzoylchinin als eine farblose amorphe, bei dem Trocknen viel Wasser verlierende Masse, welche mit Chlor und Ammoniak grüne Färbung wie das Chinin giebt und $C_{54}H_{28}N_2O_6 = C_{40}H_{23}(C_{14}H_5O_2)N_2O_4$ ist (gefunden wurden in dem bei 140° getrockneten Benzoylchinin 75,76 pC. C und 6,76 H, es berechnen sich 75,7 pC. C und 6,5 H; das Platindoppelsalz ergab 23,2 pC. Platin, während sich nach der Formel $C_{54}H_{28}N_2O_6$, 2 (ClH, $PtCl_2$) 23,5 berechnen).

Bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf *Strychnin* werde nur die halbe Menge des letzteren zu einer neutralen, als *Benzostrychnid* bezeichneten Substanz umgewandelt, wäh-

rend die andere Hälfte des Strychnins sich mit der zugleich entstehenden Salzsäure vereinige :

$$2\,(C_{42}H_{22}N_2O_4) + C_{14}H_5O_2Cl = C_{42}H_{22}N_2O_4,\ ClH + C_{42}H_{21}(C_{14}H_5O_2)N_2O_4.$$

Das Benzostrychnid wird als eine feste farblose, in Wasser sehr wenig lösliche, in Alkohol und in Aether leichtlösliche, wenig bitter schmeckende, in Säuren unlösliche Substanz beschrieben, die unter 100° erweiche und etwas über 100° zu einer harzartigen, bei dem Erkalten krystallinisch erstarrenden Masse schmelze.

Chloracetyl giebt nach Schützenberger bei der Einwirkung auf Chinin und Cinchonin basische Derivate, in welchen 1 H der ursprünglichen Basen durch $C_4H_3O_2$ substituirt ist und welche noch das Sättigungsvermögen der ursprünglichen Basen haben; diese Derivate seien halbflüssige harzartige Substanzen, von brennendem aber nicht bitterem Geschmack.

Bei der *Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Chinin und Cinchonin* *) lösen sich diese Basen, und wenn die Lösung nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak versetzt wird, bringt dieses keinen Niederschlag hervor. Nach dem Sättigen der stark verdünnten Lösung mit Baryt, Abfiltriren des schwefelsauren Baryts und Eindampfen des Filtrats bei 100° blieb in beiden Fällen ein farbloser Syrup, welcher zu einer glasigen, durchsichtigen, zerreiblichen, in Wasser sich nach allen Verhältnissen lösenden aber nicht zerfliefslichen, schwach bitter schmeckenden Masse eintrocknete. Die so erhaltenen Substanzen sind die Barytsalze von Säuren, welche Schützenberger als *Sulfo-*

---

*) Compt. rend. XLVII, 235.

chininsäure und *Sulfocinchoninsäure* bezeichnet; das Barytsalz der ersteren Säure ist nach ihm (bei 100° getrocknet) $C_{40}H_{23}BaN_2SO_7$ (gefunden 27,02, berechnet 26,99 pC. schwefelsaurer Baryt), das der zweiten $C_{40}H_{23}BaN_2SO_5$ (gefunden 28,13, berechnet 28,03 pC. schwefelsaurer Baryt). Die in diesen Salzen enthaltenen Säuren lassen sich nach Abscheidung des Baryts mittelst Schwefelsäure als feste, unkrystallisirbare, sauer schmeckende, nach allen Verhältnissen in Wasser lösliche, auch in Alkohol lösliche Massen erhalten.

Ueber Kreatin und Kynurensäure im Hundeharn;

von *Justus von Liebig.*

Der Harn von einem Hunde, welcher in Versuchen von Professor Bischoff mehrere Wochen mit Fleisch gefüttert worden war, sollte in dem hiesigen Laboratorium auf Harnstoff benutzt werden, und lieferte auch bei einfachem Abdampfen eine Masse von krystallisirtem Harnstoff; beim Auflösen desselben in Weingeist blieben etwa 50 bis 60 Grm. eines schneeweifsen krystallinischen Pulvers zurück, welches in kochendem Wasser löslich war und beim Abkühlen in schönen glasglänzenden Krystallen krystallisirte. Die Krystalle bestanden aus reinem Kreatin.

Bis jetzt ist in dem Harn nur die Gegenwart von Kreatinin angenommen worden, und da der Harn beim Sammeln auf meine Veranlassung mit Kalkmilch versetzt worden war, um die Fäulnifs zu verhüten und um die Phosphorsäure zu entfernen, und etwa sechs Wochen gestanden hatte, so lag die

Vermuthung nahe, dafs der Gehalt des Harns an Kreatin auf einer Umsetzung und Verwandlung des durch den Kalk abgeschiedenen freien Kreatinins beruhe.

Um hierüber zu einem sicheren Anhaltspunkte zu gelangen, habe ich etwa 2 bis 3 Grm. schwefelsaures Kreatinin im Februar mit Kalkmilch vermischt, den Gyps abfiltrirt und die klare Lösung in einem verschlossenen Gefäfse stehen gelassen. Im November, also nach 8 Monaten, hatte die Flüssigkeit keine Krystalle abgesetzt, allein nach dem Abdampfen lieferte sie eine reichliche Krystallisation von Kreatin, so dafs über den Grund des Vorkommens des Kreatins in dem oben erwähnten Harn kaum ein Zweifel sein kann.

Ich erhielt in der That aus einem andern Harn von demselben Hunde, welcher mit Kalkmilch versetzt und frisch abgedampft worden war, nur Kreatinin, aber in beiden Fällen bei reiner Fleischfütterung sehr beträchtliche Mengen. Das salzsaure Kreatinin liefert bekanntlich mit Chlorzink keinen Niederschlag von der Pettenkofer'schen Kreatininverbindung; setzt man aber der Mischung beider Salze etwas essigsaures Natron zu und dampft ab, so scheidet sich salzsaures Kreatinin-Zinkoxyd leicht und sehr rein ab.

Harn von demselben Hunde, welcher mit Fett allein und mit Fett und wenig Fleisch gefüttert worden war, gab beim Abdampfen, Zusatz von Salzsäure und längerem Stehen eine ziemliche Menge von der früher von mir beschriebenen Kynurensäure. Ich war im Stande, einige Grammen davon zu sammeln, während in dem Harn von reiner Fleischfütterung nur Spuren sich vorfanden.

Zu den Eigenschaften dieses Körpers, die ich beschrieben habe, habe ich wenig Neues hinzuzufügen; ich hatte denselben früher nur als ein weifses Pulver erhalten, welches aus kurzen nur unter dem Mikroscope erkennbaren feinen Nadeln besteht. Wenn ein Brei dieser feinen Nadeln in der Flüssigkeit,

in der sie durch Salpetersäure aus der alkalischen Lösung ausgefällt worden sind, an einem warmen Orte stehen bleibt, so verliert er seine voluminöse Beschaffenheit und verwandelt sich nach einigen Wochen in vierseitige durchsichtige Nadeln von Glasglanz, welche oft einen halben Zoll lang sind, von gelblicher Farbe; in Alkalien aufgelöst und durch Säuren wieder gefällt, nehmen sie die ursprüngliche Beschaffenheit und Eigenschaften wieder an. Die Kynurensäure ist eine äufserst schwache Säure; ich habe erwähnt, dafs das Kalisalz und Kalksalz leicht krystallisiren, eben so das Barytsalz, allein die Salze reagiren sehr alkalisch, und Kohlensäure in die Lösung in Barytwasser eingeleitet, fällt sie vollständig als dicken weifsen Brei aus.

Zwei Analysen, welche mein Assistent Dr. Schindling davon unternahm, lieferten im Mittel :

Kohlenstoff	61,81
Stickstoff	9,09
Wasserstoff	4,59
Sauerstoff	24,51
	100,00.

Die Kohlenstoffbesiimmungen wichen ab von 61,649 zu 61,987, der Wasserstoff von 4,738 zu 4,457, der Stickstoff mit Natronkalk bestimmt von 8,769 zu 9,418. Ich hatte leider nicht Substanz genug, um diese Analysen vervielfältigen zu können. Nothdürftig stimmen obige Zahlen mit der Formel $C_{16}NH_7O_5$.

Beim Erhitzen für sich und mit Kalk liefert die Kynurensäure ein flüchtiges condensirbares Oel von dem Geruche des Benzonitrils. Durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird sie nicht merklich verändert.

Ueber die mineralischen Nährstoffe, insbesondere über die Erdphosphate als Nährstoffe des jungen thierischen Organismus;

von Dr. *Julius Lehmann*,

in der Versuchs-Station des Königl. Sächs. Markgrafthums Oberlausitz *).

Wenn auch noch kein vollständiger Zusammenhang in der Erkenntnifs der Ernährung des thierischen Organismus besteht, so sind doch bereits durch verschiedene Arbeiten geistreicher Forscher einzelne Gesetze aufgefunden worden, welche, man darf es wohl sagen, das Centrum dieses früher so dunkelen Gebietes der Physiologie klarer vor Augen führen und schon beginnen, Lichtstrahlen nach verschiedenen Seiten zu senden.

Ein gewaltiger Schritt vorwärts war es, als de Saussure, Liebig, Boussingault, Mulder u. s. w. die Auffindung und Feststellung aller der Elemente und Verbindungen gelungen war, welche zur Production und Reproduction des pflanzlichen und thierischen Organismus eine unbedingte Nothwendigkeit sind. Sie erhoben dadurch die Einfuhr dieser Stoffe in die lebenden Organismen zum Gesetz, wofern dieselben in ihrer ungestörten Lebensthätigkeit verbleiben sollten, und gaben Aufschlufs über die innigen Beziehungen der anorganischen zur organischen Natur, in letzterer wiederum der pflanzlichen zu den thierischen Organismen.

Klar und deutlich stehen jetzt alle die einzelnen Nährstoffe der Pflanzen und Thiere der Hauptsache nach vor uns,

---

*) Aus den »Landwirthschaftlichen Versuchs-Stationen« I. Heft.

sind auch ihre Metamorphosen, die sie durch den Stoffwechsel in denselben leiden, zum grofsen Theil noch Hypothesen.

Was speciell die zur Ernährung des thierischen Körpers dienenden Substanzen anbetrifft, so finden wir bestimmte Verbindungen aus der Gruppe der Eiweifskörper, Kohlenhydrate, Fette und Mineralstoffe vertreten. Wir wissen, dafs jeder derselben gleichwerthig für das Bestehen des thierischen Organismus ist, und dafs unerbittlich seine innere Thätigkeit eine ihm verderbenbringende Richtung einschlägt, sobald nur ein einziger dieser Stoffe entweder gar nicht, oder in nur ungenügenden Quantitäten gereicht wird.

Es sind daher die mineralischen Nährstoffe von gleich hoher Bedeutung, wie die stickstoffhaltigen und stickstofflosen für die Ernährung des Thieres. Häufig genug hat man in der Praxis beobachtet, dafs das Rindvieh mit wahrer Begierde das zur Düngung bestimmte Knochenmehl frifst, wenn es zufällig damit in Berührung kommt. Eine gleiche Beobachtung hat man bei den Schafen gemacht. Und ob das wühlende Schwein nur unabsichtlich Erde verschlingt, wie Fraas*) annimmt, würde erst durch genauere Untersuchungen zu bestätigen sein. Derartige Erscheinungen bei Thieren können nicht als blofse Zufälligkeiten betrachtet werden, sondern haben gewöhnlich einen tieferen Grund, und geben hinreichende Veranlassung, eben so gut die Ursachen dafür aufzusuchen, welche bereits bei den Vögeln, die sich in nicht geringen Quantitäten den Kalk von den Wänden aneignen, um Material zur Bildung ihrer Eierschalen zu erhalten, gefunden worden sind.

Eine blofse Berücksichtigung der stickstoffhaltigen und stickstofflosen Nährstoffe bei Ernährungsversuchen mit unseren Haus-

*) Fraas, die Natur der Landwirthschaft.

säugethieren läfst sich — *aber auch nur in gewissen Beziehungen* — dann rechtfertigen, wenn das Thier bereits in die Periode getreten, in welcher es von der Natur auf die Ernährung mit consistenten Nahrungsmitteln angewiesen ist; weil wir mit ziemlicher Bestimmtheit aussprechen können, dafs, wenn wir diesem Thiere die hinreichende Quantität stickstoffhaltiger Nährstoffe reichen, welche, wie vielfältige Untersuchungen gelehrt haben, von entsprechenden Mengen Erdphosphaten begleitet werden, dasselbe aus diesem Grunde an den am meisten zu berücksichtigenden mineralischen Nährstoffen auch nicht Mangel zu leiden habe. — Es dürften diese Quantitäten um so mehr ausreichen, als in dieser vorgeschrittenen Periode des Thieres die Ausbildung des Knochengerüstes langsamer vor sich geht, besonders aber in der letzten Lebensperiode die Reproduction durch sehr geringe Quantitäten gedeckt werden kann.

Ganz anders verhält es sich mit den mineralischen Nährstoffen in der Säuglingsperiode, in welcher schon im Allgemeinen die gröfste Production im Verhältnifs zum ursprünglichen Körpergewicht desselben stattfindet, aber ganz besonders die Ausbildung des Knochengerüstes in den Vordergrund tritt, wozu natürlich die entsprechenden Quantitäten Mineralstoffe in den thierischen Körper gebracht werden müssen, wenn dieselbe normal vorwärts schreiten soll.

In dieser Periode ist es gerade, wo der thierische Organismus für alle seine normalen körperlichen Einzelverhältnisse den Grund zu einem anatomisch schönen und harmonischen Ganzen legen soll, in dieser Periode ist es aber auch, wo wir meistentheils störend in die naturgemäfsen Ernährungsverhältnisse eingreifen. Wir kürzen diese Periode besonders bei Kälbern gewaltsam ab, indem wir dem jungen Thiere das geeignetste Nahrungsmittel, die Milch, entziehen,

und durch consistente, für dasselbe schwer verdauliche Substanzen zu ersetzen suchen.

Eben so wie die Ernährung mufs auch die Ausbildung des Thieres eine abnormale werden.

Dieses unzeitige Eingreifen in die naturgemäfsen Ernährungsverhältnisse findet allerdings nicht dem Individuum gegenüber, welches dieses Schicksal betrifft, eine Rechtfertigung, wohl aber im landwirthschaftlichen Betriebe gegenüber dem Besitzer, weil derselbe, wie schon lange die Praxis gefunden hat, die Milch als Nahrungsmittel für den Menschen vortheilhafter, als in der Form des normal ausgebildeten jungen Thieres verwerthen kann.

Diese verderblichen Wirkungen der Surrogate der Milch werden auf die Ausbildung des jungen Thieres weniger fühlbar einwirken, je mehr sich dieselben in ihrer Zusammensetzung und leichteren Verdaulichkeit der Milch nähern.

Da wir nun wissen, dafs kein Zellenbildungsprocefs ohne Gegenwart der mineralischen Nährstoffe und besonders der Erdphosphate vor sich geht, dafs in der Säuglingsperiode die Ausbildung des Knochengerüstes am energischsten vorwärts schreitet, dafs sonst noch die mineralischen Nährstoffe jedenfalls indirecte Rollen bei dem Ernährungsprocesse zu spielen haben, so kann eine blofse Berücksichtigung der stickstoffhaltigen und stickstofflosen Nährstoffe bei Ernährungsversuchen keine Rechtfertigung finden.

Was an und für sich die jetzige, fast allgemein gewordene Richtung bei Ernährungsversuchen hinsichtlich der stickstoffhaltigen und stickstofflosen Nährstoffe anbelangt, so wird dieselbe zur Auffindung einzelner practisch sehr gut verwerthbarer Recepte für den Landwirth führen, wohl aber auf lange Zeit die Auffindung bestimmter Gesetze hinausschieben, welche uns eine sichere Basis für das ganze Wesen der Ernährung gewähren, und von welcher aus wir uns

mit eben so sicheren Schritten nach verschiedenen Richtungen verzweigen können.

Bei vielen Fütterungsversuchen der Neuzeit sehen wir die Verhältnisse der stickstoffhaltigen und stickstofflosen Nährstoffe des naturgemäfsen Futters eines Thieres als Grundlage für die künstliche Futtermischung hingestellt, und zwar in der Hoffnung, dafs damit derselbe Effect verknüpft sei.

So z. B. bei Versuchen mit Kälbern wurde das Verhältnifs dieser beiden Gruppen von Nährstoffen, wie es sich in der Milch vorfindet, durch Mischung von Rapskuchen, Erbsen, Heu u. s. w. nachgeahmt und das junge Thier damit ernährt. Bei Kühen ist das naturgemäfse Futter das Gras oder Heu, es findet sich darin das Verhältnifs der beiden Nährstoffe wie 1 : 5,2, folglich wurden bei Ernährungsversuchen die Futtermischungen aus Kartoffeln, Rüben, Oelkuchen u. s. w. so zusammengesetzt, dafs darin dasselbe Verhältnifs wie im Heu existirt.

So vortrefflich es bei derartigen Versuchen ist, zuvörderst das Thier in seinen naturgemäfsen Ernährungsverhältnissen genau zu beobachten und dieselben nachzuahmen zu suchen, so sehr können wir in Irrthümer gerathen, wenn wir in diesen Beziehungen einseitig verfahren wollen.

Zahlreiche Untersuchungen haben allerdings bewiesen, dafs für verschiedene Thiergattungen, verschiedene Altersperioden derselben u. s. w., bestimmte Verhältnisse zwischen den stickstofflosen und stickstoffhaltigen Nährstoffen von der Natur in den Nahrungsmitteln angedeutet werden, und dafs wir bei unseren künstlichen Fütterungen, wenn wir normal verfahren wollen, diese Verhältnisse einzuhalten haben. Aber wer bürgt uns dafür, dafs, wenn wir dem Thiere z. B. in der Säuglingsperiode die stickstoffhaltigen und stickstofflosen Nährstoffe in gleichem Verhältnisse wie in der Milch, in der Form

von Rapskuchen, Kleie, Heu u. s. w. reichen, dieselben auch in demselben Verhältnisse verdaut werden, worauf es jedenfalls bei dem Ernährungsprocefs ankommt! Ist nicht die grofse Wahrscheinlichkeit vorhanden, dafs diese consistenten Nährstoffe in den jungen thierischen Organismus gebracht, welcher dieselben fast nur in vollständig gelöster Form naturgemäfs erhalten soll, in ganz anderen Verhältnissen verdaut werden, und wir demnach nicht wie 1 : 2,5, wie es die Natur verlangt, sondern vielleicht wie 1 : 4 oder 1 : 3 u. s. w. gefüttert und unsere Resultate mit abnormen Verhältnissen errungen haben.

Unsere Aufgabe wird daher bei Versuchen, durch welche wir vermittelst ganz verschiedener Nahrungsmittel nur normale Ernährung eines Thieres zu erstreben beabsichtigen, die sein müssen, die stickstoffhaltigen und stickstofflosen Nährstoffe in solchen quantitativen Verhältnissen zusammenzusetzen, dafs sie in *den von der Natur vorgezeichneten zur Verdauung gelangen.*

Um jedoch diese Verhältnisse auffinden zu können, bedürfen wir zuvörderst einer genauen Methode der Untersuchung der festen Excremente, im besonderen einer Trennung der darin befindlichen unverdauten Nährstoffe von den im Stoffwechsel schon begriffen gewesenen (Gallenschleim-Darmepithelium). Es wird uns dadurch erst die Anstellung exacter chemisch-physiologischer Fundamentalversuche, ohne welche wir schwerlich sicher zu Gesetzen über Ernährung gelangen werden, möglich.

Wie ich oben schon angedeutet habe, halte ich es für unbedingt nothwendig, bei der Ernährung des in der Säuglingsperiode begriffenen thierischen Organismus speciell mit

Rücksicht auf die mineralischen Nährstoffe zu nehmen. Es sind unter denselben ganz besonders der *Kalk*, die *Magnesia* und die *Phosphorsäure*, welche hierbei in den Vordergrund treten, weil sie das Material zur Bildung des Knochengerüstes liefern und sonst noch bei jedem Zellenbildungsprocefs gegenwärtig sein müssen; sie sind demnach im Verhältnifs zu den anderen in gröfsten Massen für den Körper erforderlich.

Diefs hat mich veranlafst, diesen Theil der Ernährung einer Untersuchung zu unterwerfen, und zuvörderst folgende Fragen dabei besonders zu berücksichtigen:

1) Werden durch die verschiedenen Futtergemische in der Praxis, welche zur Aufzucht von Kälbern dienen sollen, hinreichende Quantitäten an Kalk, Magnesia und Phosphorsäure gereicht, dafs eine normale Ausbildung des Knochengerüstes stattfinden kann?

2) Kommen die im Futter befindlichen alkalischen Erden und die Phosphorsäure vollständig zur Verdauung?

3) Werden Erdphosphate, als solche dem Futter in der Form eines ganz feinen Pulvers zugesetzt, von dem jungen thierischen Organismus verdaut?

Die erste Frage konnte theilweise durch Berechnung, theilweise mufste sie wie die zweite und dritte auf chemisch-physiologischem Wege beantwortet werden.

Zur Erledigung der ersten Frage habe ich mir zuvörderst von Besitzern gröfserer und kleinerer Wirthschaften genaue Auskunft über die Qualität und Quantität des Futters, welches dieselben zur Aufzucht von Kälbern verwenden, erbeten.

Einzelne der mir mitgetheilten Futtermischungen wurden nach den vorhandenen Pflanzenaschen-Analysen auf Kalk, Magnesia und Phosphorsäure berechnet und zur leichteren Uebersicht in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle A.

Für Ein Kalb pro Tag.

			Kalk	Magnesia	Phosphors.
A.					
5	Zollpfund Rüben .	2500 Grm.	2,004	1,260	1,721
5	Zollpfund Kartoffeln	2500 Grm.	0,826	2,103	4,968
2	Zollpfund Heu . .	1000 Grm.	7,897	3,517	10,417
10	Zollpfund Wasser .	5000 Grm.	0,850	0,100	—
			11,577	6,980	17,106.
B.					
0,92	Zollpfund Roggen .	460 Grm.	0,257	0,901	4,232
0,50	Zollpfund Rapsmehl	250 Grm.	1,228	2,101	4,654
4,00	Zollpfund Heu . .	2000 Grm.	15,794	7,034	20,834
15,00	Zollpfund Wasser .	7500 Grm.	1,275	0,150	—
			18,554	10,186	29,720.
C.					
4	Zollpfund Heu . .	2000 Grm.	15,794	7,034	20,834
4	Zollpfund Milch . .	2000 Grm.	3,378	0,446	4,347
¼	Zollpfund Hafer . .	125 Grm.	0,075	0,249	0,937
10	Zollpfund Wasser .	5000 Grm.	0,850	0,100	—
			20,097	7,829	26,018.
D.					
1,2	Zollpfund Kleie .	600 Grm.	1,350	3,958	9,000
4	Zollpfund Heu . .	2000 Grm.	15,794	7,034	20,834
15	Zollpfund Wasser .	7500 Grm.	1,275	0,150	—
			18,419	11,142	29,834.
E.					
1,2	Zollpfund Kleie .	600 Grm.	1,350	3,958	9,000
1,5	Zollpfund Hafer .	750 Grm.	0,450	1,494	5,614
4,0	Zollpfund Heu . .	2000 Grm.	15,794	7,034	20,834
15	Zollpfund Wasser .	7500 Grm.	1,275	0,150	—
			18,869	12,636	35,448.
F.					
1,2	Zollpfund Kleie .	600 Grm.	1,350	3,958	9,000
1,5	Zollpfund Hafer .	750 Grm.	0,450	1,494	5,614
4,0	Zollpfund Heu . .	2000 Grm.	15,794	7,034	20,834
10,0	Zollpfund Molken .	5000 Grm.	5,684	1,227	8,701
5	Zollpfund Wasser .	2500 Grm.	0,425	0,050	—
			23,703	13,763	44,149.

Diese Berechnungen werden vorläufig genügen, darzuthun, was für verschiedene Quantitäten an knochenbildenden Bestandtheilen den Kälbern im Futter gereicht werden, und welche verschiedene Wirkung dadurch auf die Ausbildung des ganzen Knochensystems, wie überhaupt auf die des ganzen Organismus entstehen müsse.

Um jedoch ein Urtheil über die Zulänglichkeit oder Unzulänglichkeit dieser Quantitäten knochenbildender Stoffe zu bekommen, habe ich die Untersuchungen Lebel's *) und Perrault's **) zu Grunde gelegt, nach welchen ein Kalb pro Tag durchschnittlich 20 bis 24 Zollpfund Milch zu sich nimmt.

Zur genaueren Berechnung des Kalkes, der Magnesia und Phosphorsäure in der Milch wurden 300 Grm. von derselben, welche von einigen dreifsig Stück Kühen erhalten war, eingedampft, eingeäschert und der quantitativen Analyse unterworfen.

300 Grm. Milch gaben 2,250 Asche = 0,750 pC.

In 100 Gewichtstheilen Asche waren enthalten:

22,53	Kalk,
2,98	Magnesia,
28,99	Phosphorsäure
54,50.	

Demnach erhält ein Kalb in 24 Zollpfund = 12000 Grm. Milch = 90 Grm. Mineralbestandtheile, in welchen

20,277	Grm.	Kalk,
2,682	„	Magnesia,
26,091	„	Phosphorsäure
49,050	Grm.	

enthalten sind.

*) C. Fraas, die Natur der Landwirthschaft, Bd. II, S. 256.

**) Ernest Terrault de Jotemps, Journal de Bixio, T. V, p. 311.

Diese Quantitäten würden es sein, welche, da sie jedenfalls zum gröfsten Theil zur Verwerthung im jungen thierischen Organismus gelangen, zur normalen Ernährung desselben für 24 Stunden als nothwendig zu erachten sind. Hierbei darf nicht unberücksichtigt gelassen werden, dafs das Kalb häufig schon von der dritten Woche an beginnt, etwas Heu zu sich zu nehmen, aus welchen es sich theilweise ebenfalls Mineralbestandtheile aneignet.

Durch den rein quantitativen Vergleich der mineralischen Nährstoffe des täglichen Milchquantums mit denen der in der Tabelle A. vorgezeichneten Futtermischungen wird ersichtlich, dafs in keiner derselben ein Mangel an Magnesia, und mit Ausnahme von A. an Phosphorsäure stattfindet, wohl aber bis auf die Futtermischung C. und F. der Kalk in zu geringer Quantität vertreten ist.

Ein derartiger rein quantitativer Vergleich hat nur dann Werth, wenn dadurch ein Mangel des einen oder andern Nährstoffes nachgewiesen wird, weil wir dann gleich von vorn herein mit Bestimmtheit behaupten können, dafs die Ernährung in dieser Beziehung eine ungenügende ist; er ist aber werthlos, sobald sich in der Futtermischung ein Plus herausstellt, weil dann erst noch die Verdaulichkeit der letzteren in Frage kommt, und es sich manchmal leicht herausstellen dürfte, dafs ein in quantitativ-chemischer Beziehung im Verhältnifs zur Milch werthvolles Futtergemisch seiner gröfseren oder geringeren Verdaulichkeit wegen dennoch ungenügend für die normale Ernährung eines Thieres ist.

Aus der Tabelle A. wird aber auch noch ersichtlich, dafs es das Heu ist, welches diese drei mineralischen Nährstoffe in gröfster Masse im Verhältnifs zu den anderen Futterarten den Kälbern zuführt.

Von den oben angegebenen Futtermischungen kann nur F. als am meisten vollwerthig, besonders für die Knochen-

bildung, angesehen werden. Dieses theoretische Urtheil dürfte seine Bestätigung durch die Praxis insofern finden, weil auf dem Gute, auf welchem diese Futtermischung zur Aufzucht vieler Stücke Jungvieh seit längerer Zeit schon verwendet wird, dasselbe nicht nur in der Ausbildung seines ganzen Knochengerüstes, sondern auch seiner Weichtheile sehr normal vorwärts schreitet, und sich überhaupt in einem vortrefflichen Zustande befindet. Wir werden weiter unten auf die Zulänglichkeit oder Unzulänglichkeit der mineralischen Nährstoffe wieder zurückkommen.

Die Beantwortung der zweiten und dritten Frage:

Kommen die im Futter befindlichen alkalischen Erden und die Phosphorsäure vollständig zur Verdauung? und werden die Erdphosphate als solche, in der Form eines ganz feinen Pulvers dem Futter beigemischt, von dem jungen thierischen Organismus verwerthet? konnte nur auf chemisch-physiologischem Wege geschehen.

Zu diesem Versuche wurde ein ziemlich 5 Monate altes, 297 Zollpfunde schweres, allem Anscheine nach völlig gesundes Ochsenkalb verwendet.

Da die Frage über die Verdaulichkeit und Verwerthung dieser Mineralstoffe nur durch die Einnahme und Ausgabe des Körpers gemessen werden konnte, so wurde die gröfste Sorgfalt auf die vollständige Einnahme des bestimmten Futters, sowie auf die Aufsammlung der festen und flüssigen Ausleerungsstoffe verwendet.

In Folge dessen wurde das Kalb auf eine ganz reine, abgehobelte Bretunterlage gestellt, und zwar so, dafs ihm, obgleich angebunden, dennoch die in diesem Zustande für gewöhnlich gewährte freie Bewegung blieb. Es wurde defshalb eine derartige Unterlage gewählt, weil darauf die ge-

ringsten Verluste von Futter und Ausscheidungsstoffen beobachtet werden konnten. Streu wurde dem Thiere natürlich weder am Tage noch bei Nacht gegeben.

Die Aufsammlung des Harns geschah vermittelst eines von mir construirten Caoutchoucbeutels, welcher sich als sehr geeignet für derartige Zwecke zeigte. Derselbe ist mit einem Gurt versehen und wird unmittelbar unter der Mündung der Harnröhre fest um den Leib des Thieres geschnallt. Vermittelst dieser Vorrichtung war es möglich, ohne irgend einen Verlust allen Harn ganz genau aufzusammeln. — Diese Art des Aufsammelns dürfte anzuempfehlen sein, weil bei chemisch-physiologischen Versuchen sonst ein sogenannter Zwangsstall nöthig wird, in welchem sich das Thier in einem durchaus *abnormen* Zustande befindet, sonst auch noch der Versuch in seiner Genauigkeit beeinträchtigt werden kann.

Die festen Excremente wurden ebenfalls nach jeder Entleerung auf das Sorgfältigste bei Tag und Nacht durch den Futterknecht, welcher während des Versuchs ohne Unterbrechung bei dem Thiere war, gesammelt, so dafs hierbei ebenfalls kein Verlust entstehen konnte.

Nachdem sich das Kalb in seine neuen Verhältnisse vollständig eingewöhnt hatte, wurde mit dem Versuch begonnen. Es bekam als Futter pro Tag in drei Rationen

1 Zollpfund gequetschte Gerste,
1 „ Rapskuchenmehl,
4 „ klein geschnittenes Thimotheeheu,
20 „ Molken.

Dieses Futtergemisch hatte das Kalb in gleichen quantitativen Verhältnissen schon 14 Tage vorher bekommen, so dafs es daran gewöhnt war und dasselbe vollständig aufzehrte, ohne nachher irgend weiteren Hunger zu erkennen zu geben.

Um den Gehalt an Kalk, Magnesia und Phosphorsäure in den consistenten Nahrungsmitteln genau zu kennen, wurden dieselben in gleichen Verhältnissen wie in der Mischung getrocknet, eingeäschert und in der Asche diese drei Mineralbestandtheile bestimmt. Die erhaltenen analytischen Resultate auf die ganze Futtermischung für 24 Stunden berechnet, ergaben :

Kalk	17,472	Grm.
Magnesia . .	10,722	„
Phosphorsäure .	28,361	„
	56,555	Grm.

In den 20 Zollpfunden Molken waren (62,1 Grm. Asche) :

Kalk	7,059	Grm.
Magnesia . .	1,524	„
Phosphorsäure .	10,806	„
	19,389	Grm.

Demnach erhielt das Kalb innerhalb 24 Stunden in seiner Futtermischung :

Kalk	24,531	Grm.
Magnesia . . .	12,246	„
Phosphorsäure .	39,167	„
	75,944	Grm.

Am ersten Tag (in 24 Stunden) des Versuchs wurden erhalten :

	CC.		spec. Gew.		Grm.
	3990	Harn von	1,0246	=	4088,154
Am zweiten Tage	3850	Harn von	1,0222	=	3935,470
Harnmenge in 2 Tagen	7840		1,0234	=	8023,624
Im Mittel pro Tag	3920	Harn von	1,0234	=	4011,812.

Der Harn reagirte alkalisch, brauste mit Säuren auf, und setzte nach sehr kurzer Zeit einen starken Niederschlag ab, welcher sich durch die chemische Analyse und unter dem

Mikroscop als phosphorsaures Talkerde-Ammoniak ohne irgend eine weitere Beimischung zu erkennen gab.

Es wurden 203,6 Grm. dieses Harns eingedampft, eingeäschert, die Magnesia und die Phosphorsäure bestimmt; Kalk war nur in Spuren vorhanden.

Die Analyse ergab in 203,6 Grm. Harn :

Phosphorsäure	0,3059 Grm.
Magnesia	0,1110 „

In den in zwei Tagen gelassenen 8023,624 Grm. Harn waren demnach :

Magnesia	4,387 Grm.
Phosphorsäure	12,042 „

An festen Excrementen wurden in den beiden Tagen 9300 Grm. ausgeschieden. Nachdem dieselben vollkommen gemischt waren, wurde darin das Wasser, die Trockensubstanz (bei 110° C.), die Asche und die organische Substanz bestimmt, und die erhaltenen Resultate auf 9300 Grm. fester Excremente berechnet :

Trockensubstanz (bei 110° C.)	1775,7	=	19,094 pC.
Wasser	7524,3	=	80,906 „
	9300,3 Grm.		100,000 pC.

Asche	195,045 Grm.	= 2,097 pC.
Organische Substanz	1580,655 „	=16,997 „
Wasser	7524,300 „	=80,906 „
	9300,000 Grm.	100,000 pC.

In den 195,045 Grm. Asche waren enthalten :

Kieselsäure	81,444 Grm.
Kalk . . .	28,320 Grm.
Magnesia . .	18,396 „
Phosphorsäure	30,030 „

Untersuchung des Harns und der festen Excremente bei Zusatz von Erdphosphaten zu der Futtermischung.

Es wurde am dritten und vierten Tage dem Kalbe in quantitativen Verhältnissen wieder dieselbe Futtermischung gegeben, nur mit dem Unterschiede, dafs derselben pro Tag 12,847 Grm. Erdphosphate von folgender Zusammensetzung beigefügt wurden :

Kalk . . .	4,285
Magnesia . .	0,043
Phosphorsäure	5,465
Wasser . .	3,054
	12,847 Grm. = in 2 Tagen 25,694 Grm.

Dieselben waren auf die Weise dargestellt, dafs geglühte Knochen in Salzsäure aufgelöst und die Erdphosphate mit Ammoniak daraus niedergeschlagen wurden. Der Niederschlag wurde nachher getrocknet und zerrieben.

Das Kalb erhielt diese Erdphosphate jeden Tag kurz vor dem ersten und zweiten Futter mit sehr wenig Rapsmehl und Gerste gemengt und angefeuchtet, damit kein Verstäuben und eine vollständige Einnahme stattfinden mufste.

Am ersten Tag dieses Versuchs wurden erhalten :

	CC.			Grm.		spec. Gew.
	4550	Harn	=	4655,560	von	1,023
Am zweiten Tag	4400	„	=	4506,920	„	1,0243
In Summa	8950	Harn	=	9162,480.		
Im Mittel pro Tag	4475	Harn	=	4581,24	von	1,0237.

Der Harn hatte vollständig dieselbe Beschaffenheit, wie der ohne Beimischung von Erdphosphaten zur Fütterung.

200 Grm. des Harns eingedampft und eingeäschert, ergaben :

Magnesia	0,1160 Grm.
Phosphorsäure	0,3338 „

In den in zwei Tagen gelassenen 9162,48 Grm. Harn waren demnach:

Magnesia	5,313 Grm.
Phosphorsäure	15,293 „

An festen Excrementen wurden in den zwei Tagen 10050 Grm. ausgeschieden; es waren darin enthalten:

	Grm.		pC.
Trockensubstanz (bei 110° C.)	1750,0	=	17,412
Wasser	8300,0	=	82,588
	10050,0	=	100,000.

Asche	196,000	=	1,950
Organische Substanz	1554,000	=	15,462
Wasser	8300,000	=	82,588
	10050,000	=	100,000.

In den 196,000 Asche waren enthalten:

Kieselsäure	76,879 Grm.
Kalk	30,856 „
Magnesia . .	17,690 „
Phosphorsäure	32,024 „

Tabelle B.

Es wurden in zweimal 24 Stunden von dem Kalbe folgende Stoffe aufgenommen und ausgeschieden :	Gewicht der Substanz in Grm.	Trockensubstanz in Grm.	Wasser in Grm.	Asche in Grm.	Kieselsäure in Grm.	Kalk in Grm.	Magnesia in Grm.	Phosphorsäure in Grm.
Futtermischung ohne Zusatz von Erdphosphaten	13000	—	—	—	—	49,062	24,492	78,334
Feste Excremente bei dieser Mischung	9300	1775,7	7524,3	195,045	81,444	28,320	18,396	30,030
Harn bei dieser Fütterung	8023,624	—	—	—	—	+ Spuren	+ 4,387	+ 12,042
Im Körper verblieben Erden und Phosphorsäure	—	—	—	—	—	20,742	1,709	36,262
Futtermischung mit Zusatz von Erdphosphaten in zweimal 24 Stunden .	13012,847	—	—	—	—	57,632	24,578	89,264
Feste Excremente bei dieser Fütterung	10050	1750	8300	196,000	76,879	30,856	17,540	32,024
Harn bei dieser Fütterung	9162,480	—	—	—	—	+ Spuren	+ 5,313	+ 15,293
Im Körper verblieben Erden und Phosphorsäure	—	—	—	—	—	26,776	1,725	42,047

Tabelle C.

Im Körper verblieben Erden und Phosphorsäure in zwei Tagen	Kalk in Grm.	Magnesia in Grm.	Phosphorsäure in Grm.
Bei der Futtermischung mit Zusatz von Erdphosphaten	26,776	1,725	42,047
Bei der Futtermischung ohne Zusatz	20,742	1,709	36,262
Mehraufnahme durch Zusatz von Erdphosphaten . .	6,034	0,016	5,785

Tabelle D.

In zwei Tagen der Futtermischung zugesetzte Erdphosphate	Kalk in Grm.	Magnesia in Grm.	Phosphorsäure in Grm.
25,694	8,570	0,086	10,930
In zwei Tagen darin aufgenommene Verbindungen	6,034	0,016	5,785
Unverdaut gebliebene Verbindungen	2,536	0,070	5,145

Zuvörderst wird aus den in der Tabelle B zusammengestellten Resultaten ersichtlich, dafs in den 4 Tagen bei dem Kalbe der Stoffwechsel einen ziemlich regelmäfsigen Verlauf genommen hatte. Die festen Stoffe sind in den beiden Fütterungsperioden fast in ganz gleichen Quantitäten ausgeschieden worden, trotzdem, dafs die Ausgabe an Wasser während der letzten zwei Tage um ein nicht Unbeträchtliches erhöht war.

Vergleichen wir die eingenommenen Mengen der alkalischen Erden und der Phosphorsäure mit den in den Fäces ausgeschiedenen, so wird annähernd genau der Grad der

Verdaulichkeit der mineralischen Nährstoffe in dem gereichten Futtergemisch ersichtlich; man darf hierbei wohl annehmen, dafs in den Fäces nur ein geringer Theil der Erdphosphate aus Verbindungen stammt, welche der Galle, den Secretionen des Darmkanals u. s. w. angehören. Nach den in der Tabelle B. aufgestellten Resultaten blieben demnach ziemlich drei Fünftel Kalk und zwei Fünftel Phosphorsäure unverdaut.

Die grofse Quantität von Magnesia in den Fäces rührt jedenfalls durch eine in dem Körper übermäfsige Zufuhr her, weil dieselbe nur in geringeren Quantitäten im Körper Verwerthung findet. Das Vorhandensein des Kalkes und der Phosphorsäure in ebenfalls sehr grofsen Mengen in den Fäces kann nicht denselben Grund wie bei der Magnesia gehabt haben, indem die Tabelle C. zeigt, dafs, wenn diese beiden Verbindungen in leicht verdaulicher Form, selbst bei einem ziemlich vollwerthigen Futter dem jungen thierischen Organismus zugesetzt werden, eine Mehraufnahme derselben doch stattfindet, was von der Magnesia nicht ersichtlich wird, oder wenigstens in so geringer Quantität, dafs sie keine weitere Berücksichtigung verdient. Bei der Beurtheilung eines Futters über seine Vollwerthigkeit an knochenbildenden Stoffen werden daher nur die Kalk- und die Phosphorsäuremengen den Mafsstab abgeben, weil der geringe Bedarf an Magnesia durch die meisten Futtermischungen gedeckt wird.

Eben so wie ein grofser Theil der Erdphosphate in den Futtermitteln für die Kälber als unverdaulich ausgeschieden wird, werden auch entsprechende Quantitäten von Proteïnstoffen den Organismus unverwerthet verlassen. Wie grofs auch das Bedürfnifs für den jungen thierischen Organismus, sich so vollständig wie möglich die einzelnen Nährstoffe aus den consistenten Futtermitteln anzueignen, sein mufs, so ist dennoch sein Verdauungsvorgang nicht im Stande, vielmehr als die Hälfte derselben für sich zur vollständigen Ver-

werthung zu bringen. Dafs natürlich ein und dieselben Nährstoffe in den verschiedenen Getraidearten, Leguminosen u. s. w. hinsichtlich ihrer Verdaulichkeit an und für sich, so wie in verschiedenen Mischungen verschieden verdaulich sein werden, ist von vorn herein anzunehmen; es bedarf jedoch diese häufig schon ausgesprochene Ansicht durch vielfältige physiologische Untersuchungen, welche für die Wissenschaft wie für die Praxis gleich grofsen Werth haben müssen, eine weitere Bestätigung.

Durch die in den Tabellen B., C. und D. zusammengestellten Resultate der Untersuchung über die Verdaulichkeit des Kalkes, der Magnesia und der Phosphorsäure, in der Form eines ganz feinen Pulvers dem Futter zugesetzt, ersehen wir, dafs von denselben *am meisten der Kalk*, im Verhältnifs aber *weniger Phosphorsäure* assimilirt wurden, während die Magnesia fast vollständig unverdaut mit den festen Excrementen den Körper wieder verliefs. Es ist demnach durch diese Untersuchungen der Beweis der Verdaulichkeit des Kalkes und der Phosphorsäure in angeführter Form geliefert, zu gleicher Zeit aber auch der, dafs die quantitative Aufnahme dieser beiden mineralischen Nährstoffe keine willkürliche ist, sondern jedenfalls durch den ganzen Stoffwechsel des Thieres bestimmt und geregelt wird, indem diese drei Stoffe in ganz anderen quantitativen Verhältnissen, als dieselben gegeben wurden, zur Assimilation gelangten.

Stellen wir nun alle Resultate zusammen, welche durch die vorstehenden Untersuchungen sich ergeben haben, so sind es folgende :

1) Das junge Rindvieh erhält in vielen Fällen zu geringe Quantitäten an Kalk, theilweise auch an Phosphorsäure, in den Futtermischungen, während in letzteren Magnesia meistentheils im Ueberschufs vorhanden ist.

2) Das Heu ist dasjenige Futtermittel bei dem jungen Rindvieh, welches letzterem die gröſste Masse an knochenbildenden Stoffen zuführt.

3) Die mineralischen Nährstoffe (jedenfalls in denselben Verhältnissen auch die anderen) werden durch den Verdauungsvorgang im jungen thierischen Organismus nur ungefähr zur Hälfte aus den Futtergemischen ausgenutzt.

4) Die knochenbildenden mineralischen Nährstoffe : der Kalk, die Magnesia und die Phosphorsäure, sind, wenn sie dem Futter in der Form eines höchst feinen Pulvers zugesetzt werden, im jungen thierischen Organismus verdauungsfähig.

Die chemisch-physiologische Bearbeitung der Frage über die Verdaulichkeit der Erdphosphate in Substanz schien mir insofern besonders für den Landwirth wichtig, weil eine Verwerthung derselben in einzelnen Fällen gewisse Vortheile gewähren kann, welche durch weitere praktische Versuche, die bereits auch jetzt unter meiner Leitung an Pferden, Kälbern, Schafen und Schweinen in dieser Beziehung angestellt werden, bestimmter bezeichnet werden müssen.

Ob nun die Erdphosphate, wenn man sie in oben angegebener Form dem Futter beimischt, gegen Knochenbrüchigkeit, welche nach Chossat's Versuchen durch Kalkarmuth des Futtermittels hervorgerufen wird, günstig einwirken können; ob sie, dem jungen Thiere täglich in kleinen Quantitäten gereicht, eine vollkommenere Ausbildung des ganzen Knochengerüstes bedingen und somit den Körper zur Aufnahme gröſserer Weichtheilmassen geschickt machen; ob dadurch aus dünnen, sehr porösen Knochen, dünne, dichte und haltbare gebildet; ob ein kalkarmes Heu, sowie andere derartige Futtermittel vollwerthig in dieser Beziehung für das Thier gemacht werden; ob dadurch vielleicht eine vollständigere Assimilation der Proteïnstoffe erzielt wird, — sind Fragen,

welche einzig und allein durch vielfältige Versuche in der Praxis zu beantworten sind. Jedenfalls war es zuvörderst nothwendig, den physiologisch-chemischen Versuch über die Verdaulichkeit der Erdphosphate anzustellen.

Wiederholte Versuche, mit welchen ich jetzt beschäftigt bin, werden zur Zeit weiteren Aufschlufs darüber geben.

Ueber die Bildung von salpetersaurem Kali aus stickstoffhaltigen Substanzen;

nach *S. Cloëz* und *R. Guignet* *).

Nach Cloëz und Guignet läfst sich der in organischen Verbindungen enthaltene Stickstoff, in vielen Fällen, durch die Einwirkung von übermangansaurem Kali zu salpetersaurem Kali umwandeln. Bei Anwendung von übermangansaurem Kali, für welches sie die Abwesenheit von salpetersaurem Kali festgestellt hatten, fanden sie folgendes. — Ueberschüssiges Ammoniak reducirt in der Kälte das übermangansaure Kali unter Bildung von salpetrigsaurem Kali; wendet man aber das übermangansaure Kali im Ueberschusse an und läfst kochen, so wird das zuerst entstehende salpetrigsaure Salz zu salpetersaurem umgewandelt. — Anilin reducirt das übermangansaure Kali sofort und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung; es bilden sich kohlensaures und oxalsaures Kali, und nur Spuren von salpetersaurem. — Bei Behandlung von Chinin mit übermangansaurem Kali beginnt die Einwirkung schon in der Kälte, vollendet sich aber erst bei Siedehitze; es bil-

---

*) Compt. rend. XLVII, 710.

den sich kohlensaures und salpetersaures Kali, zugleich auch das Kalisalz einer anscheinend neuen, noch nicht genauer untersuchten Säure. Auf Cinchonin wirkt das übermangansaure Kali schwieriger ein, als auf Chinin. — Cyan reducirt das gelöste übermangansaure Kali sofort, schon in der Kälte; ebenso wirken Cyanwasserstoffsäure und Cyankalium; es bildet sich salpetersaures Kali. Die Schwefel und Cyan enthaltenden Verbindungen geben bei Einwirkung von übermangansaurem Kali schwefelsaures und salpetersaures Kali; so namentlich auch das bei Behandlung einer concentrirten Lösung von Schwefelcyankalium mit Chlor sich ausscheidende s. g. Schwefelcyan. Nitroprussidnatrium wird auch durch übermangansaures Kali leicht unter Bildung von salpetersaurem Kali oxydirt. Ferrocyankalium wird hingegen dadurch nur zu Ferridcyankalium umgewandelt, und letzteres durch übermangansaures Kali nicht weiter verändert. — Harnstoff wird durch dieses Oxydationsmittel nur äufserst schwierig oxydirt; bei tagelangem Kochen bildet sich nur eine geringe Menge salpetersauren Kali's. — Auf Leim wirkt übermangansaures Kali schon in der Kälte leicht ein, unter Bildung von kohlensaurem und etwas salpetersaurem Kali und einem eigenthümlichen, bei dem Erwärmen auf 200 bis 300° sich roth färbenden Salz. — Mehrere Nitroverbindungen geben bei Einwirkung von übermangansaurem Kali salpetersaures Kali, so namentlich Pyroxylin, Nitronaphtalin und Nitrobenzol beim Kochen; das Nitronaphtalin giebt hierbei gleichzeitig phtalsaures Kali, welches auch bei der Oxydation des Naphtalins durch übermangansaures Kali entsteht; das Nitrobenzol giebt gleichzeitig ein in grofsen rhombischen Blättern krystallisirendes Salz, welches eine in kaltem Wasser wenig lösliche, noch näher zu untersuchende Säure enthält.

Cloëz und Guignet bemerken noch, dafs es sich im Allgemeinen nicht wohl voraussehen läfst, mit welchem

Reductionsvermögen eine Substanz auf übermangansaures Kali einwirkt. So zeigt das Chromoxydhydrat ein gröfseres Reductionsvermögen als man erwarten sollte; gefälltes, ausgewaschenes und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknetes Chromoxyd reducirt schon in der Kälte das übermangansaure Kali unter Bildung von chromsaurem Kali, und bei dem Sieden vollendet sich diese Einwirkung in wenigen Minuten.

Ueber die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Schwefelcyanverbindungen;

nach *E. A. Hadow* *).

Uebermangansaures Kali wirkt auf Schwefelcyanmetalle, wenn die Lösung derselben angesäuert ist, in der Art ein, dafs nur der Schwefel derselben zu Schwefelsäure oxydirt wird; die wässerige Blausäure wird, wenn eine stärkere Säure zugegen ist, durch übermangansaures Kali nicht verändert, aber in neutraler oder alkalischer Lösung bewirkt sie sogleich Entfärbung desselben. Der Schwefel in Schwefelcyanmetallen wird sehr leicht oxydirt; so selbst in sehr verdünnter Lösung durch Manganhyperoxyd bei Zusatz einer Säure, oder durch Bleihyperoxyd, welches gleichfalls auf eine neutrale Lösung eines Schwefelcyanmetalls nicht einwirkt, aber bei Zusatz einer Säure, selbst von Essigsäure, sogleich zu schwefelsaurem Bleioxyd wird. Hadow vermuthet, dafs bei der Einwirkung oxydirender Agentien auf Schwefelcyanmetalle die Bildung einer anderen, weniger Schwefel als das Schwefelcyan ent-

*) Chem. Soc. Qu. J. XI, 174.

haltenden Cyanverbindung der Bildung von Schwefelsäure vorhergehe, ohne indessen diesen Punkt erledigt zu haben.

Im Beginn der Einwirkung von Salpetersäure auf Schwefelcyanmetalle tritt vorübergehend eine intensive Röthung der Flüssigkeit auf. Reine farblose Salpetersäure zeigt diese Färbung erst bei schwachem Erwärmen, und es bildet sich dann gleichzeitig Schwefelsäure. Rothe salpetrige Dämpfe bringen, in die Lösung eines Schwefelcyanmetalls geleitet, die Röthung sofort hervor, und erst etwas später scheint sich hier Schwefelsäure zu bilden. Reine salpetrige Säure, aus salpetrigsaurem Salz und Essigsäure frei gemacht, röthet die Lösung eines Schwefelcyanmetalls nicht, wohl defshalb, weil die Essigsäure die Schwefelcyanwasserstoffsäure nicht austreibt; eine Lösung von freier Schwefelcyanwasserstoffsäure wird durch die aus salpetrigsaurem Salz und Essigsäure entwickelten Dämpfe geröthet. Dämpfe von Untersalpetersäure bewirken die Röthung, wohl indem NO_4 zu NO_5 und NO_3 zerfällt, erstere Schwefelcyanwasserstoffsäure frei macht und letztere die rothe Verbindung bildet. Auch bei dem Einleiten der Dämpfe von NO_4 in die Lösung eines Schwefelcyanmetalls tritt zuerst rothe Färbung und erst später Bildung von Schwefelsäure ein, wie Hadow durch Versuche mit einer mit einem Barytsalz versetzten Flüssigkeit fand. Die Röthung wird durch Zusatz von Substanzen, die sich mit NO_3 verbinden können, von Basen oder selbst von Alkohol, sofort aufgehoben. Hadow glaubt, dafs sie auf der Bildung einer nur durch schwache Verwandtschaft veranlafsten Verbindung der salpetrigen Säure beruhe, die der dunkelgefärbten, bei Einwirkung von Stickoxyd auf Eisenoxydulsalze sich bildenden Verbindung vergleichbar sei.

Ueber den Dimorphismus der krystallisirten Kieselsäure;

von Bergrath Dr. *Jenzsch.*

Nur eine krystallinische und eine amorphe Modification der Kieselsäure war bis jetzt bekannt. Während die amorphe, dem Chemiker zwar wohl bekannte Kieselsäure als selbstständiges *) Mineral noch nicht angetroffen ist, findet sich um desto häufiger, auf der ganzen Erde verbreitet, die als Quarz Jedermann bekannte hexagonal-krystallisirte Kieselsäure.

Aufser der hexagonal-krystallisirten giebt es aber *noch eine* andere, bis jetzt unbekannt gebliebene Modification der Kieselsäure : sie krystallisirt im *ein und eingliedrigen* (gedreht-tetarto-rhombischen) Systeme.

Auch die ein und eingliedrige Kieselsäure scheint keine mineralogische Seltenheit zu sein, wenigstens ist sie ein charakteristischer, wenn auch nur accessorischer Gemengtheil der Melaphyre (Brongniart).

Im Melaphyre pflegt aufser diesem neuen Minerale, welches ich *Vestan* nenne, gleichzeitig auch noch häufig Quarz angetroffen zu werden, welcher letztere dann immer, wie schon Herr G. Bischof gezeigt hat, secundärer Bildung ist, während zufolge meiner Untersuchungen der Vestan ein ursprünglicher Gemengtheil zu sein scheint.

Indem ich auf meine, namentlich in krystallographischer Hinsicht ausführlichere Beschreibnng des Vestan in Poggendorff's Annalen Bd. CV, Heft 2 verweise, sei hier nur noch erwähnt, dafs der Vestan nach vier physikalisch ungleichwerthigen Richtungen deutlich und ziemlich deutlich spaltbar ist.

---

*) Der Opal, selbst der Hyalith ist Kieselsäurehydrat.

Sein gewöhnlicher Bruch ist ausgezeichnet muschelig; er hat einen sehr lebhaften, sich dem Demantglanze nähernden Fettglanz; ist bei weifsem Striche blafs-nelkenbraun bis farblos, wasserhell; ist *etwas härter* als der Quarz, denn letzterer wird von ihm merklich geritzt; fühlt sich kälter an als der Quarz und hat bei 28° C. ein specifisches Gewicht = 2,659, was einem specifischen Gewichte = 2,649 entspricht, wenn dasselbe auf die gröfste Dichtigkeit des Wassers zurückgeführt wird.

Von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure wird der Vestan gar nicht, von Flufssäure weniger als Quarz angegriffen.

Vor dem Löthrohre ist er unschmelzbar, ertheilt auch der äufseren Flamme keine Färbung; in der Boraxperle auflöslich; unter Aufbrausen in Soda löslich; in der Phosphorsalzperle bleibt ein grofser Theil des angewendeten Pulvers ungelöst.

Durch Kochen mit kohlensaurer Natronlauge scheint der Vestan, wenn auch wenig, doch etwas gelöst zu werden, wie mir ein vorläufiger Versuch lehrte.

Auch in der Natur scheint der Vestan etwas leichter zu verwittern, als der Quarz.

Die chemische Analyse des Vestan von Nieder-Cainsdorf bei Zwickau, durch Aufschliefsen 1) mittelst kohlensauren Natrons, 2) mittelst kohlensauren Kalkes, ergab :

	1)	2)
Kieselsäure	99,46	—
Titansäure	keine	—
Manganoxydul (mit Eisenoxyd verunreinigt) . .	0,41	0,22
Kalk	0,50	0,18
Magnesia	0,19	0,18
Kupferoxyd	0,36	—
Alkali	—	nicht nachweisbar
Glühverlust	keiner	keiner

Wurde Vestan längere Zeit der stärksten Weifsgluth, selbst der angehenden Blaugluth ausgesetzt, so erfolgte nicht die geringste Gewichtsveränderung : absolutes und specifisches Gewicht blieb genau dasselbe.

Vestan in Pulverform backt bei stärkster Weifsgluth schon nach einigen Minuten zu einer sehr wenig festen Masse zusammen.

Der Vestan ist, der chemischen Analyse zufolge, eine durch geringe Beimengungen verunreinigte Kieselsäure, die ihrem Krystallsysteme nach aber vom Quarze vollkommen geschieden, also ein selbstständiges Mineral ist.

Wir haben im Vestan sonach ein Gegenstück für Quarz, von dem, was Arragonit für den Kalkspath, was Binarkies für den Eisenkies, was Graphit für den Diamant ist; ein und derselbe Stoff in zweierlei unter sich unvereinbaren krystallinischen Zuständen, also je zwei Gattungen bildend.

Ueber einige Destillationsproducte der Boghead-Kohle;

nach *C. G. Williams.*

Nach einer früheren Mittheilung von Williams*) sind in dem durch Destillation der Boghead-Cannelkohle dargestellten leichten Oel Kohlenwasserstoffe enthalten, die mit den isolirten Alkoholradicalen identisch sind. Aufser diesen Kohlenwasserstoffen (Propyl $C_{12}H_{14}$ und anderen Gliedern der Reihe C_nH_{n+2}) sind in jenem Oel noch Kohlenwasserstoffe C_nH_n und Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-6} (Benzol z. B.) ent-

*) Diese Annalen CII, 126.

halten; Williams macht über die Trennung derselben und namentlich über die Kohlenwasserstoffe C_nH_n folgende weitere Mittheilung *). Bei Behandlung jenes Oels mit Brom bei Gegenwart von Wasser wird es zu einer schweren Flüssigkeit, einem Gemenge der Bromverbindungen der Körper C_nH_n mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{n+2} und C_nH_{n-6}. Letztere Kohlenwasserstoffe lassen sich im Wasserbade abdestilliren (bei Behandlung dieses Destillats mit rauchender Salpetersäure wird das Benzol gelöst, während das Propyl unverändert bleibt; das so erhaltene Nitrobenzol gab nach Béchamp's Verfahren behandelt Anilin, welchem etwas Toluidin, aber Nichts von Basen anderer Reihen, beigemischt war). Das bromirte Product liefs sich, da es in Gegenwart von Wasser dargestellt war, nicht frei von Sauerstoff erhalten. Bei längerem Stehen schied es sich zu drei Schichten, einer oberen aus Wasser mit wenig Bromwasserstoffsäure bestehenden, einer mittleren aus organischen Bromverbindungen bestehenden, und einer unteren von 1,320 spec. Gew., wässeriger Bromwasserstoffsäure mit 37 pC. BrH. Die organischen Bromverbindungen regenerirten bei wiederholter Behandlung mit alkoholischer Kalilösung und Natrium die Kohlenwasserstoffe, aus welchen sie sich gebildet hatten. Das bromirte Oel aus dem zwischen 71 und 77° siedenden Theil des Steinkohlentheeröls gab bei 71° siedendes *Hexylen (Caproylen)* $C_{12}H_{12}$, wofür die Dampfdichte 3,020 gefunden wurde (berechnet ist sie 2,904); das bromirte Oel aus dem zwischen 82 und 88° siedenden Theil gab bei 99° siedendes *Heptylen (Oenanthylen)* $C_{14}H_{14}$, wofür das spec. Gew. 0,718 bei 18° und die Dampfdichte 3,320 gefunden wurden (letztere berechnet sich zu 3,386).

---

*) Chem. Gaz. 1858, 119 (ausführlicher daselbst 285).

Einwirkung des Chlorbenzoyls auf schwefelsaures Argent-Diammonium;
nach *A. Engelhardt* *).

Chlorbenzoyl, mit trockenem schwefelsaurem Argent-Diammonium $S_2O_8(N_2H_6Ag)_2$ **) gemengt, wirkt bald mit Heftigkeit darauf ein, unter Erhitzung und Entwickelung weifser Dämpfe. Wird die Einwirkung durch Abkühlen gemäfsigt, so bilden sich Benzamid $NH_2(C_{14}H_5O_2)$, schwefelsaures Ammoniak und Chlorsilber :

$$S_2O_8(N_2H_6Ag)_2 + 2\,C_{14}H_5O_2Cl = S_2O_8(NH_4)_2 + 2\,NH_2(C_{14}H_5O_2) + 2\,AgCl.$$

Wird das Gemenge jener beiden Substanzen erwärmt, so erfolgt die Reaction äufserst stürmisch und man erhält dabei sehr wenig Benzamid; hingegen bildet sich Benzonitril, wahrscheinlich in Folge der Einwirkung überschüssigen Chlorbenzoyls auf das sich bildende Benzamid.

Ueber das flüchtige Oel der Samen des Wasserschierlings (Cicuta virosa);
nach *J. Trapp* ***).

Die im Herbst gesammelten Samen der ***Cicuta virosa*** geben bei der Destillation mit Wasser ein fast farbloses

---

*) Petersb. Acad. Bull. XVI, 296.

**) S. g. schwefelsaures u. Silberoxyd-Ammoniak, $NH_3, AgO + NH_3, SO_3$.

***) Petersb. Acad. Bull. XVI, 298.

flüchtiges Oel, leichter als Wasser, von Geruch und Geschmack des Römisch-Kümmelöls. Aus 10 Pfund getrockneter Samen wurden gegen 2 Unzen flüchtiges Oel erhalten. Letzteres gab mit concentrirter Lösung von saurem schwefligsaurem Natron eine krystallinische Verbindung, welche, durch Auspressen zwischen Fliefspapier von dem gleichzeitig vorhandenen Kohlenwasserstoff befreit und wiederholt aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, 8,67 pC. Natrium ergab, wonach Trapp die in jenem flüchtigen Oel enthaltene aldehydartige Substanz als *Cuminol* $C_{20}H_{12}O_2$ betrachtet, für dessen Verbindung mit saurem schwefligsaurem Natron, $C_{20}H_{15}NaS_2O_{10}$, sich 8,52 pC. Natrium berechnen. — Der bei dem Auspressen dieser Verbindung vom Fliefspapier aufgesogene Kohlenwasserstoff wurde durch Destillation des Papiers mit Wasser isolirt. Für sich destillirte er bei 176°. Bei Behandlung mit rauchender Schwefelsäure bildete er eine gepaarte Schwefelsäure, deren in Blättchen krystallisirendes Bleisalz, bei 123° getrocknet, 32,56 pC. Blei (die Formel $C_{20}H_{13}PbS_2O_6$ verlangt 32,74 pC.), und deren eben so krystallisirendes Barytsalz, bei 130° getrocknet, 24,75 pC. Baryum ergab (nach der Formel $C_{20}H_{13}BaS_2O_6$ berechnen sich 24,33 pC.). Der Kohlenwasserstoff ist somit *Cymol* $C_{20}H_{14}$, und das flüchtige Oel der Samen des Wasserschierlings enthält dieselben Bestandtheile, Cuminol und Cymol, wie das Römisch-Kümmelöl.

Ueber die Oxydationsproducte der Acetone gab Friedel*) an, gewöhnliches Aceton werde durch die Einwirkung von Luft und Platinschwarz zu essigsaurem Methyl, Butyron langsamer zu buttersaurem Propyl. Auch bei wiederholter Destillation über übermangansaures Kali (rascher, wenn man dieses in Lösung, als wenn man es im trockenen Zustand anwende) werde das gewöhnliche Aceton zu essigsaurem Methyl umgewandelt. Er liefs indessen alsbald **) die Berichtigung folgen, das von ihm gebrauchte Aceton sei sehr unrein gewesen und die von ihm angegebenen Resultate somit zweifelhaft. Wir erwähnen dieser Mittheilungen, weil Friedel auch die bezüglich der Einwirkung von Chlorwasserstoff und von Jodwasserstoff auf Aceton angegebenen Resultate ***) jetzt als zweifelhaft betrachtet.

*) Compt. rend. XLVII, 921.

**) Compt. rend. XLVII, 973.

***) Diese Annalen CVII, 174.

Berichtigungen.

Bd. CV, S. 234 steht mehrere Male t statt 1.
Bd. CVII, S. 293 Zeile 6 v. u. steht *specifische* statt *specifischen*.
„ „ „ 294 letzte Zeile steht 0,000013 p^2 statt 0,000003 p^2.
„ „ „ 295 Zeile 3 v. o. „ 1,0635 statt 1,0695.
„ „ „ 305 Formel 22 steht 0,00000066 p^2 statt 0,0000066 p^2.
„ „ „ 307 Zeile 3 v. u. steht „war“ statt „wird“.
„ „ „ 310 zweite Formel fehlt im Nenner : d.
„ „ „ 311 Zeile 3 v. o. steht 0,0006 t^2 statt 0,00006 t^2.
Bd. CVIII, S. 100 Zeile 4 v. u. lies „Ammelid“ statt „Melamin“.

Register

über

Band CV, CVI, CVII und CVIII

(der neuen Reihe Band XXIX, XXX, XXXI u. XXXII)

oder

Jahrgang 1858 der Annalen.

Sachregister.

A.

B.

C.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

T.

U.

V.

Autorenregister.

A.

B.

N.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Z.

Ausgegeben den 2. Februar 1859.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

